

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par
Miloudi Safia

Spécialité : CHIMIE
Option : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

Intitulé

Activité antibactérienne des monomères et des résines
phénoliques synthétisées contenant des différents
groupements fonctionnels

Soutenue le : 10 juin 2021
Devant le jury composé de :

Président :	Guemra Kadour	Professeur	Univ Djilali Liabes SBA.
Examineurs :	Mouafak Benali	Professeur	Univ Djilali Liabes SBA.
	Belarbi Habib	Professeur	Univ Ibn-Khaldoun Tiaret
	Belbia Sohbi	MCA	Univ Djilali Liabes SBA
	Kadari Ahmed	Professeur	Univ Ibn-Khaldoun Tiaret
Directeur de thèse :	Chaib Messaoud	Professeur	Univ Ibn_Khaldoun Tiaret

Remerciements

C'est avec un réel plaisir et un grand enthousiasme que je me livre à la rédaction de cette page. bien que le point final de la rédaction de scientifique. Cette page représente une méditation sur une période de vie très riches en événements.

Une partie de ce travail a été effectué au Laboratoire de la chimie pour l'environnement de l'université de Tiaret, dirigé par Monsieur le professeur Chaib. M et les laboratoires de l'ADE de la Wilaya de Tiaret et de la Wilaya de Saida

Je tiens tout d'abord à exprimer mon profond respect et mes remerciements les plus sincères au professeur Chaib M Je lui suis profondément reconnaissante de ses conseils, ses encouragements. Son expérience et son tempérament chaleureux ont été pour moi une source permanente d'enrichissement.

Que Monsieur Guemra Kadour professeur à l'Université de sidi Bel Abbes qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail et de présider mon jury de thèse de doctorat. je lui adresse mes remerciements les plus respectueux.

Je voudrais remercier également messieurs les professeurs Mouafak Benali, Belebja Sohbi de l'Université de Djilali Liabes SBA et messieurs Bellarbi Habib et Kadari Ahmed Professeurs à l'Université Ibn Khaldoune Tiaret d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit ;

Je suis très reconnaissante à Messieurs : Rahmouni A , Kaid M et Benaissa T Directeurs des Laboratoires de recherches de l'université de Saida ainsi que les personnage de laboratoires de l'ADE de la Wilaya de Tiaret et de la Wilaya de Saida et plus particulièrement M^{me} Miloudi Schahrazed d'être présente pour m'apprendre l'initiation à la biologie et M^{me} Sayem khaldia d'être avec moi au sein de laboratoire qui nous a permis d'effectuer les analyses bacteriologique et les mesures de presque tous nos échantillons

Mes remerciements s'adressent également

A mes parents, vous avez su guider mes pas, m'aider à devenir ce que je suis. Ma joie de vivre, ma force et mes réussites c'est à vous que je les dois, merci d'être là dans les moments de doute. Merci de me supporter et quoique je puisse vous dédier ça ne sera jamais assez. Aux membres de mes famille Miloudi, Alali et Guettaf

Il faut reconnaitre que je n'en serai pas arrivé à ce point sans le soutien constant de mon mari et la grande compréhension de mes enfants (Belkais, Lina et Mohamed Iyed). Qu'ils m'excusent pour tous les désagréments que j'ai pu leur causer.

Un grand merci pour mon frère Taha Hocine et mes sœurs : Fatima Zohra son mari et ses enfants ; Soraya et son mari ; Schahrazed son mari et ses enfants et un grand merci à Assia, Sarah et Asmaa et la p'tite Serine ; pour leurs disponibilités ; encouragements et leur soutien. Un grand merci à tous les membres des Laboratoires sans exception, enseignants et thésards.

Enfin, je ne pourrais terminer sans remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde amitié.

Veuillez trouver dans ce travail l'expression de ma profonde reconnaissance.

S. MILOUDI ép. ALALI

Sommaire

Abstract	
Remerciement	
Sommaire.....	I
Liste des Tableaux	VII
Liste des Figures	X
Liste des Abréviations	XIII
Introduction	XVI

Revue Bibliographique

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques

A. Pollution Hydrique :	1
A.1. Aperçu sur l'eau :	1
A.2. pollution et origine des polluants de l'eau :	1
A.3. Différents types et évaluation de la pollution de l'eau :	2
a. Pollution toxique chimique	2
b. Pollution mécanique	3
c. Pollution Thermique	3
d. Pollution radiochimique'	3
e. Pollution organique	4
f. Pollution par les métaux lourds	4
g. Pollution microbiologique	4
A.4. Évaluation de la pollution	5
B. Généralité sur les bactéries	5
B.1. Définition de bactérie	6
1) Archaeobactéries.....	6
2) Eubactérie:.....	6
B.2. Structure et composition	6
B.3. modes de vie des bactéries	8
B.4. Bactéries pathogènes présentent dans l'eau	9
B.5. Groupes Des Bactéries Utilisées	10
B.6. Étape de la mort bactérienne	10
C.1. matériau-bactérie	13
1. Introduction	13
2. Notion d'Adhésion	13
C.2. Généralité sur le mécanisme de rétention bactérien	15
C.3. Caractérisation de l'adhésion, de l'interface et de surface	15
• Adhésion polymère-bactérie.....	15
C.4. Caractéristique de la surface polymère- bactérie	16
1. Caractérisation de la surface du polymère organique	16
2. techniques de l'adhésion	17
3. polymères antibactériens	18
4. Choix de polymère antibactériens	18
5. Mode d'action des polymère antibactériens :	19
6. Facteurs liés aux micro-organismes	19
7. Colonisation bactérienne	20
C.5. Model d'adhésion polymère-bactérie	22
C.6. Caractéristiques des cellules bactériennes.....	25
C.7. Caractéristiques des Agents d'Adhésion	25

Sommaire

1) Caractéristiques des fluides environnants	25
2) Présence de matières interférentes.....	26
3) Polymères antibactériens	26
- Polymères phénoliques antibactériens	27
C.8. Classification De Principes Actifs Antimicrobiens.....	27
C.9. Matériaux à effet létales non spécifiques	28
1. Substances oxydantes	28
Oxydants	28
2. Halogènes et dérivés	28
3. Acides et bases	29
4. Alcools et Aldéhydes	29
C.10. Matériaux à effet L'étal Spécifiques	30
1) Sels d'ammonium quaternaire	30
2) Biguanides	31
3) Dérivés phénoliques:	32
D. Oligomères phénoliques linéaires para substitués, cycliques et ces dérivés d'esters .	33
D.1. Réaction de la polymérisation	34
Définition	34
D.2. Classification des réactions de polymérisation : '	34
1) Polymérisation en chaîne ou par polyaddition : (Chain polymerization):.....	34
2) Polycondensation : (Step Growth Polymerization).....	35
D.3. Polymères synthétiques	35
D.4. polymères phénoliques.....	36
1) Introduction	36
2) Chimie de la synthèse phénol-formol	38
a) Réaction phénol – formaldéhyde	39
b) Formation du pré polymère en milieu acide	39
c) Formation de prépolymère en milieu alcalin	42
d) Aperçu sur les résines phénoliques et leurs dérivées (les phénoplastes)	42
e) Polymères phénoliques linéaires p-substitués.....	43
f) Schématisation des dérivées des polymères phénoliques linéaires	43
D.5 Les polymères phénoliques cycliques	44
D.6. Différents processus de synthèse des calixarènes	46
D.7. Conformères des Calixarenes	49
D.8. Utilisations des calixarenes	50
E. Les esters dérivés des polymères phénoliques	50
Introduction:	50
E.1. Estérification.....	51
➤ Définition	51
E.2. Estérification des acides carboxyliques	51
E.3. Propriétés	56
E.4. Estérification de dérivés d'acides carboxyliques	57
✓ Synthèse à partir d'autres esters (Transestérification)	60
✓ Taux de Gonflement de la résine	61

Sommaire

Partie Expérimentale

Chapitre I: Synthèse et Caractérisation des Oligomères Phénoliques Linéaires P-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Ésters

Synthèse et analyse spectroscopiques	63
I. Synthèse et caractérisation spectroscopiques des monomères.....	63
I.1. Para- hydroxy benzoïque acide.....	64
A. Schémas réactionnel	64
B. Spectre IR du monomère p-acide salicylique	64
C. Analyse par spectroscopie RMN	65
RMN ¹ H de p-HBA.....	65
E. RMN ¹³ C de p-HBA	65
I.2. Le para-hydroxyphenol (l'Hydroquinol) :	66
2.1. Schémas réactionnel :.....	66
2.2. Spectre IR du monomère p-HQ	66
2.3. méta hydroxyle phénol (Résorcinol) :.....	67
2.4. para amino phénol.....	67
2.5. Hydroxyle benzène (phénol)	68
2.6. (2R, 3S, 4R, 5R) -2, 3, 4, 5, 6-pentahydroxyhexanal (D-glucose)	68
II. Synthèse et caractérisation physico-chimiques des oligomères:	70
II.1. Matériels et produits :.....	70
II.2. Synthèse et caractérisation du polymère Poly (p-phenylene):.....	70
A. Schémas réactionnel :.....	70
B. Spectre IR du Polymère Poly Para Phénylène :	71
✓ Interprétation des résultats.....	71
II.3. Synthèse et caractérisation des polymères Novolaque tridimensionnel en présence de catalyseur écologique:	72
A. Schémas réactionnel :.....	72
B. Mode Opératoires:	72
C. Le Procédé de durcissement de la résine phénolique :	72
D. Caractérisation par spectroscopie IR :	73
E. Caractérisations par spectroscopie RMN du proton.....	74
F. Caractérisations par spectroscopie RMN ¹³ C	74
II.3. Synthèse et caractérisation de la résine poly para phénol-D-glucose.....	75
A. Schémas réactionnel.....	75
B. Mode Opératoires:	76
C. Caractérisation par Spectroscopie IR :.....	76
D. Analyse par spectroscopie RMN.....	78
1. Analyse RMN ¹ H :.....	78
2. Analyse RMN ¹³ C :	79
✓ Interprétation :	79
3. Analyse par DSC	80
✓ Interprétation :	80
II.4. Synthèse et caractérisation de Haut Novolaque (Novolaque Cyclique)	82
A. Schémas réactionnel :.....	82
B. Mode Opératoires.....	82
C. Test de solubilité du Novolaque Cyclique	83
D. Analyse Par spectroscopie infrarouge IR.....	83
II.5. Synthèse et caractérisation du poly(ptoluidineDglucose)	86
A. Schémas réactionnel.....	86
B. Procédé de synthèse du poly(p toluidineDglucose).....	87
C. Spectroscopie IR du poly(p toluidine-Dglucose).....	87
D. Spectroscopie RMN ¹ H :	88

II.6. Synthèse et caractérisation du Poly (p-hydroxyphenol-formaldehyde)	89
A. Poly (p-hydroxyphenol-formaldehyde) Linéaire	89
2. Mode Opérateires.....	89
3. Analyse IR du Poly (p-hydroxyphenol-formaldehyde) Linéaire	89
5. Poly (p-hydroxyphenol-formaldehyde) cyclique :	92
II.7. Synthèse et caractérisation du poly para hydroquinol -D- glucose.....	95
A. Poly para hydroquinol-D- glucose linéaire:	95
1. Schémas réactionnel :	95
2. Mode opératoire :	95
3. Teste de solubilité.....	95
4. Caractérisation.....	95
A. Caractérisation par spectroscopie IR :	96
B. Analyse par RMN	97
1. Spectre RMN du polymère.....	97
2. Analyse par DSC	98
✓ Mode opératoire	99
✓ Caractérisation.....	99
A. Caractérisation par spectroscopie IR :	101
II.8. Synthèse du Poly (acide 4-hydroxybenzoïque) Linéaire	102
✓ Test de solubilité :	102
✓ Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère p-AHBF linéaire :	103
✓ Caractérisation du polymère p-AHBF linéaire :	104
✓ Interprétation.....	105
B. Spectre RMN du polymère pAHBF linéaire :	105
✓ Analyse par RMN ¹ H	105
✓ Analyse par RMN ¹³ C	106
✓ Interprétation.....	107
✓ Détermination du pKa de la résine pAHBF linéaire :	107
✓ Calcul du pKa de la résine	108
II.8. Synthèse et caractérisation du Poly (acide 4-hydroxy benzoïque formaldéhyde cyclique)	109
✓ Schémas réactionnel :	109
✓ Synthèse du polymère p-AHBF Cyclique :	109
✓ Test de solubilité :	109
✓ Calcul du pKa :	110
✓ Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère p- AHBF cyclique :	111
✓ Spectre IR du polymère p-AHBF cyclique :	112
✓ Spectre RMN du polymère p-AHBF cyclique	113
II.8. Synthèse et caractérisation du poly (acide 4-hydroxybenzoïque D-Glucose) linéaire :	110
✓ Schémas réactionnel :	110
✓ Mode opératoire	110
✓ Détermination du pKa de la resine.....	110
✓ Calcul du pKa de la résine	111
✓ Caractérisation Par spectroscopie IR	112
✓ Interprétation:	112
✓ Analyse par RMN et DSCdu polymère p-AHBDG :	119
II.9. Synthèse et caractérisation de polymère p-AHBDG cyclique:	120
✓ Schémas réactionnel :	120
✓ Mode opératoire	120
✓ Caractérisation du polymère p- AHBDG cyclique:.....	122
Interprétation.....	123
✓ Calcul du pKa du polymère du p-AHBDG cyclique.....	124
II.10. Synthèse de poly (resorcinol-Formaldéhyde)(PRF)linéaire :	125
✓ Mode opératoire :	125

Sommaire

✓ Test de solubilité :	125
1) Spectroscopie RMN ^1H de la poly (resorcinol-Formaldéhyde):	127
2) Spectroscopie RMN ^{13}C de la poly (resorcinol-Formaldéhyde):	128
II.11. Synthèse de poly résorcinol formaldéhyde cyclique :	128
✓ Schémas réactionnel :	128
✓ Mode opératoire :	129
✓ Test de solubilité :	129
✓ Analyse par spectroscopie IR	129
1) Analyse par RMN ^1H	130
2) Analyse RMN ^{13}C	130
✓ Interprétation :	130
II.12. Synthèse de poly résorcinol D-glucose cyclique :	132
✓ Schémas réactionnel :	132
✓ Mode opératoire : (en présence de HCl):	132
✓ Analyse par spectroscopie IR :	133
✓ Mécanisme réactionnel :	136
II.13. Synthèse de calix [4] D-glucose résorcinol en présence d'un catalyseur hétérogène (magnite ^{+}H)	137
✓ Mode opératoire :	137
✓ Analyse par spectroscopie IR :	137
✓ Analyse par spectroscopie RMN :	139
II.14. Synthèse des esters dérivés des monomères et polymères synthétisés :	141
A. Estérification des monomères et oligomères :	141
✓ Introduction	141
✓ Estérification des monomère par des monoacides :	141
	141
B. Synthèse d'ester d'acétate de phényle : (Phénol+acide acétique) :	141
✓ Schémas réactionnel :	142
✓ Mode opératoire :	142
✓ Test de solubilité :	142
✓ Interprétation :	143
C. Synthèse d'ester d'acétate d'hydroquinyl (hydroquinol+ acide acétique) :	143
✓ Schémas réactionnel de l'ester (hydroquinol+ acide acétique) :	143
✓ Mode opératoire :	144
✓ Interprétation :	143
D. Synthèse d'ester 1,4-phenylene dibenzoate (hydroquinol+ acide benzoïque) :	148
✓ Schémas réactionnel :	148
✓ Mode opératoire :	148
✓ Interprétation	150
E. Synthèse d'ester hexanoate d'hydroquinyl (hydroquinol+ acide Hexanoïque) : Erreur ! Signet non défini.	
✓ Schémas de la réaction de l'ester (hydroquinol+ acide hexanoïque) :	151
✓ Interprétation :	151
✓ Estérification des Résine phénolique	152
1) Introduction :	152
2) Estérification des Résine phénolique par les monoacides :	153
3) Estérification des Résine phénolique par des diacides :	153
4) Estérification sur les oligomères phénoliques cycliques (calix[4]arènes) :	154
✓ Caractérisation physico-chimiques des Esters :	155
L'étude cinétique de l'oligomère phénolique synthétisée :	156
✓ Préparation des mélanges réactionnels :	158
✓ Démarrage de la réaction d'estérification :	158



Partie Expérimentale

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

<i>Activité antibactérienne des résines phénoliques linéaire, cycliques et leurs dérivés d'esters synthétisés.</i>	160
A. <i>Activité antibactérienne des monomères et des résines phénoliques linéaires et cycliques</i>	160
1. <i>Introduction</i> :	160
2. <i>Description de la méthode</i>	162
a) <i>Préparation de l'échantillon et ensemencement des milieux</i> :	162
b) <i>Incubation des tubes</i> :	162
c) <i>Examen des tubes à essai</i> :	162
d) <i>Essai de confirmation</i> :	162
e) <i>Repiquage, incubation et examen</i> :	163
f) <i>Organismes coliformes</i> :	163
g) <i>Organismes coliformes thermo tolérants E. coli présumés</i> :	163
h) <i>Expression des résultats</i> :	163
i) <i>Description de la méthode</i> :	163
✓ <i>Manipulation</i>	164
✓ <i>Qualité de l'eau</i> :	165
3. <i>Les résultats d'analyse bactériologique</i> :	166
4. <i>Les résultats d'analyse bactériologique des monomères</i> :	166
5. <i>Discussion</i>	167
6. <i>Activité antibactérienne du polymère poly (P- Ac Phénol-D-glucose)</i>	167
7. <i>Activité antibactérienne du polymère poly p-hydroquinol D-glucose</i> :	168
8. <i>Activité antibactérienne de Poly(phénol D glucose)</i>	169
9. <i>Activité antibactérienne du polymère de polyp-Résorcinol-formaldehyde</i>	169
10. <i>Activité antibactérienne du oligomères cyclique synthétisés</i>	170
a) <i>Activité antibactérienne du polymère poly 5, 11, 17, 23-tétra-carboxyl-25, 26, 27, 28-tétrahydroxycalix[4]arène</i> :	170
✓ <i>Détermination des CMI (Concentrations Minimales Inhibitrices)</i>	170
b) <i>Calcul de l'Activité antibactérienne du olygomère cyclique synthétisé</i> :	172
c) <i>Activité antibactérienne du polymère poly 5, 11, 17, 23-tétra-hydroxy-25, 26, 27, 28-tétrahydroxycalix[4]arène: (hydroquinol-formaldehyde cyclique)</i>	170
d) <i>Activité antibactérienne du polymère poly hydroquinol-D-glucose cyclique synthétisé</i>	169
B. <i>Activité antibactérienne des esters dérivés des polymères synthétisés</i> :	170
1. <i>Application des polymères synthétisés dans le traitement des eaux</i>	170
a) <i>Activité antibactérienne du polymère d'ester dérivé de polyp-acidophénol-formaldehyde</i>	170
b) <i>Activité antibactérienne du polymère d'ester (E poly p-AHBDG)</i>	172
c) <i>Activité antibactérienne du polymère d'ester (E poly p-AAHBDG)</i>	180
d) <i>Activité antibactérienne du polymère d'ester (E poly p-AHBDG)</i>	181
e) <i>Activité antibactérienne du polymère d'ester (E poly p-AHBDG)</i>	182

Conclusion général

Sommaire



LISTE DES TABLEAUX

Revue Bibliographique

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques

Tableau 1 : synthèse du mécanisme de l'action antibactérienne d'antiseptiques et de désinfectant	33
Tableau 2 : Production phénolique	36

Partie Expérimentale

Chapitre I: Synthèse et Caractérisation des Oligomères Phénoliques Linéaires P-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Ésters

Tableau I.1. Différentes bandes d'absorption IR du monomère p-HBA et leurs attributions	64
Tableau I.2. Les déplacements chimiques des différents protons	65
Tableau I.3. les déplacements chimiques des différents carbones du monomère p-HBA	66
Tableau I.4. : Différentes bandes d'absorption IR de la résine Poly (p-phenylene) et leurs attributions	71
Tableau I.5. Assignement des Bandes du NE en IR	73
Tableau I.6. : déplacement chimique des différents protons présent dans le Novolaque	74
Tableau I.7. Déplacement chimique des différents carbones présent dans le Novolaque	75
Tableau I.8. Test de solubilité sur le polymère p-PdG	76
Tableau I.9. : Assignement des Bandes en IR de la p-PdG	77
Tableau I.10. Déplacement Chimique des Protons	78
Tableau I.11. : Déplacement Chimique des Carbones	79
Tableau I.12. Test de solubilité du Haut-Novolaque synthétisé	83
Tableau I.13. Différentes bandes d'absorption IR du Haut-Novolaque et leurs attributions	83
Tableau I.14. : Déplacement Chimique des Différents Protons Présent dans le Haut-Novolaque en Solution deutéré d'après l'RMN ¹ H	85
Tableau I.15. Déplacement Chimique des Différents Carbones Présent dans le Haut-Novolaque en Solution dans THF d'après RMN ¹³ C	85
Tableau I.16. Différentes bandes d'absorption IR du Poly pToF	87
Tableau I.17. déplacement chimique des différents protons présent dans le Poly(p-ToF) ...	88
Tableau I.18a: déplacement chimique des différents carbone du Poly (p-toluidine formaldéhyde) Linéaire	89
Tableau I.18b: Différentes bandes d'absorption IR du poly p-hydroxyphenol-formaldéhyde) lineaire et leurs attributions	90
Tableau I.19: déplacement chimique des différents protons présent dans le poly (p-hydroxyphenol - formaldéhyde) lineaire	91
Tableau I.20: Test de solubilité sur le polymère p-HQFC	92
Tableau I.21: Différentes bandes d'absorption IR du poly p-hydroxyle phénol-formaldéhyde) cyclique et leurs attributions	93
Tableau I.22: déplacement chimique des différents protons présent dans le poly (p-hydroxyphenol - formaldéhyde) cyclique	94
Tableau I.23: Test de solubilité sur le polymère p-HQDG linéaire	95
Tableau I.24. : Bandes caractéristiques de la résine HGL en IR	96
Tableau I.25: RMN 1H du polymère poly para hydroquinone-D- glucose linéaire	98
Tableau I.26: Test de solubilité sur le polymère p-HQdGC	99
Tableau I.27. : Bandes caractéristiques de la résine HQDGC en IR	99
Tableau I.28: RMN 1H du polymère poly para HQDGC	100
Tableau I.29. : Déplacement Chimique des Carbones du polymère p-HQDG cyclique	101
Tableau I.30. : Test de solubilité sur le polymère p-AHBF linéaire	102
Tableau I.31. : différentes bandes d'absorption IR d'oligomère p- AHBF linéaire et leurs attributions	104
Tableau I.32. : Déplacements chimiques des différents protons présents dans l'oligomère p-AHBF linéaire	106

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.33: Déplacement chimique des différents carbones présents dans le polymère p-AHBF linéaire	107
Tableau I.34: Test de solubilité sur le polymère p-AHBF cyclique	109
Tableau I.35: différentes bandes d'absorption IR du p-AHBF cyclique et leurs attributions	112
Tableau I.36 a: déplacement chimique des différents protons présent dans le polymère p-AHBF cyclique	113
Tableau I.36 b: Test de solubilité sur le polymère p-AHBDG	114
Tableau I.37: Différentes bandes d'absorption IR de la résine synthétisée p-AHBDG	116
Tableau I.38: Déplacement chimique des protons p-AHBDG	117
Tableau I.39: Déplacement chimique des carbones p-AHBDG	118
Tableau I.40: Test de solubilité sur le polymère p-AHBDG cyclique	120
Tableau I.42: différentes bandes d'absorption IR du polymère p-AHBDG cyclique et leurs attributions	122
Tableau I.43: Déplacement chimique des protons du polymère p-AHBDG _C	123
Tableau I.44: Test de solubilité poly (resorcinol-Formaldéhyde) linéaire	125
Tableau I.45: Assignment des bandes IR du (poly (resorcinol-Formaldéhyde))	126
Tableau I.46: déplacement chimique RMN ¹ H du PRF(H+/25°C)	127
Tableau I.47: déplacement chimique RMN ¹³ C du poly (resorcinol-Formaldéhyde) (H+/25°C)	128
Tableau I.48: Test de solubilité poly (résorcinol-Formaldéhyde) cyclique	129
Tableau I.49: différentes bandes d'absorption IR du Calix [4] resorcirène et leurs attributions	130
Tableau I.50: déplacement chimique HRMN du Calix [4] resorcirène (60-80°C)	131
Tableau I.51: déplacement chimique RMN ¹³ C du Calix [4] resorcirène (60-80°C)	132
Tableau I.52: différentes bandes d'absorption IR du Calix [4] D-glucose resorcirène et leurs attributions	134
Tableau I.54: Déplacement RMN ¹ H du Calix [4] D-glucose resorcirène	135
Tableau I.55: La variation du pourcentage de catalyseur par rapport au monomère	137
Tableau I.56: La variation du pourcentage de catalyseur par rapport au monomère en présence de la Maghnit- H ⁺	137
Tableau I.57: différentes bandes d'absorption IR du Calix [4] resorcirène et leurs attributions	138
Tableau I.58: déplacement chimique RMN ¹ H du Calix [4] resorcirène (Maghenite H ⁺ /80°C)	139
Tableau I.59: déplacement chimique RMN ¹³ C du Calix [4] resorcirène (Maghnite H ⁺)	140
Tableau I.60: Test de solubilité du monomère d'ester acétate de phényle	142
Tableau I.61: différentes bandes d'absorption IR du monomère d'ester acétate de phényle et leurs attributions	143
Tableau I.62: Test de solubilité sur le monomère de l'ester (hydroquinol+ acide acétique)	143
Tableau I.63: résultats de l'étude cinétique de l'ester (hydroquinol+ acide acétique)	145
Tableau I.64: Tableau descriptif de L'évolution du système se présente sous la forme suivante	146
Tableau I.65: différentes bandes d'absorption IR du monomère d'ester acétate d'hydroquinyll et leurs attributions	147
Tableau I.66: résultats de l'étude cinétique de l'ester (p-hydroquinol+ Ac benzénique)	148
Tableau I.67: Evolution de la formation d'ester EHQB au cours du temps	149
Tableau I.68: différentes bandes d'absorption IR du l'ester d'ester EHQB	150
Tableau I.69: Résultats des rendements de l'estérification des monomères sur les différents mono et les diacides utilisés en présence de la poudre de zinc	151
Tableau I.70: Résultats des rendements de l'estérification des monomères sur les différents mono et les diacides utilisés en présence de H ⁺	151
Tableau I.71: Résultats des rendements de l'estérification des monomères sur les différents mono et les diacides utilisés en présence de la maghnit ⁺ H	152
Tableau I.72: Résultats de l'étude cinétique de l'ester (QG+acide acétique)	155

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.73 : évolution du système	156
Tableau I.74 : différentes bandes d'absorption IR	158
Partie Expérimentale	
Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters	
Tableau II.1 : Quantité requise des monomères pour la désinfection de l'eau	166
Tableau II.2 : Quantité requise des polymères pour la désinfection de l'eau testé	166
Tableau II.3 : Résultats d'Analyse Bactériologique des Monomères	166
Tableau II.4 : Variation de l'indice de germe en fonction de la concentration du polymère Poly (p-acido phenol-D glucose)et le Poly (p-acido phenol-formaldehyde cyclique)	167
Tableau II.5 : Variation de l'indice de germe en fonction de la concentration du poly p-hydroquinol D-glucose	168
Tableau II.6 a : Variation de l'indice de germe en fonction de la concentration du poly p-phénol D-glucose	169
Tableau II.6 b : Variation de l'indice de germe en fonction de la concentration polymère (résorcinol-formaldéhyde)	169
Tableau II.7 : Résultats D'analyse Bactériologique du poly5, 11, 17, 23-tétra-carboxyl-25, 26, 27, 28-tétrahydroxycalix [4] arène	171
Tableau II.8 : Activité antibactérienne du hydroquinol-formaldehyde cyclique synthétisé	173
Tableau II.9 : Variation de l'indice de germe en fonction de la concentration du poly (p- hydroquinol D-glucose cyclique)	175
Tableau II.10 : Activité antibactérienne du polymère d'ester dérivé de polyp - acidophénol – formaldehyde	176
Tableau II.11 : Poly ester (PE ₁)	178
Tableau II.12 : Poly ester (PE ₂)	179
Tableau II.13 : Poly ester (PE ₃)	180
Tableau II.14 : polyester (PE ₄)	181
Tableau II.15 : polyester(PE ₅).....	182

LISTE DES FIGURES

Revue Bibliographique

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques

Figure I: Force impliquées dans l'adhésion bactérienne	21
Figure II : Structure Chimique des ammoniums quaternaires.	30
Figure III: Unité constitutive de répétition d'un polymère phénolique.....	37
Figure IV : Formation de l'Alcool Benzénique.....	39
Figure V : Réaction d'Hydroxyméthylation en milieu acide.....	40
Figure VI : Réaction d'Hydroxyméthylation en milieu alcalin.....	41
Figure VII : résine tridimensionnel.....	41
Figure VIII : Réaction de type Michaël.	41
Figure IX : Formation du résol (prépolymère)	42
Figure X : polymère (PCF)	43
Figure XI: polymère p-aminophenol/formol.....	43
Figure XII : polymère p-hydroxybenzoïque acide/formol.....	44
Figure XIII: polymère p-hydroxybenzaldehyde/formol	44
Figure XIV : la structure du tétramère cyclique	46
Figure XV: réaction générale de la synthèse du dans une seule étape.....	47
Figure XVI : Les quatre conformations observer pour un calix[4]arène.....	48
Figure XVII: Les trois positions de fonctionnalisation pour un alix[4]arène.....	49
Figure XVIII : Réaction générale d'estérification.....	51
Figure XIX : la protonation du groupe carbonyle.....	52
Figure XX : stabilisation de l'ion par mésomérie.....	52
Figure XXI: la protonation du groupe hydroxyle.....	53
Figure XXII : protonation du groupe carbonyle.....	53
Figure XXIII: attaque nucléophile.....	53
Figure XXIV : transfert du proton.....	54
Figure XXV: le départ d'une molécule d'eau (H ₂ O).....	54
Figure XXVI: déprotonation.....	54
Figure XXVII : protonation de l'alcool.....	54
Figure XXVIII : formation du carbocation tertiaire.....	55
Figure XXIX : addition du carbocation.....	55
Figure XXX: formes mésomères de l'intermédiaire.....	55
Figure XXXI: déprotonation de l'intermédiaire.....	55
Figure XXXII : Réactions à partir des chlorures d'acyles.....	58
Figure XXXIII : Réactions à partir des anhydrides d'acide.....	58
Figure XXXIV : addition nucléophile.....	59
Figure XXXV : départ de HCl.....	59
Figure XXXVI : addition nucléophile.....	60
Figure XXXVII : départ de RCOOH.....	60
Figure XXXVIII : Réaction synthèse à partir d'autres esters.....	60

Partie Expérimentale

Chapitre I: Synthèse et Caractérisation des Oligomères Phénoliques Linéaires P-Substitués, Cycliques et ces Dérives d'Ésters

Figure I.1. Spectre IR du p- hydroxy benzoïque acide	64
Figure I.2. Spectre RMN- ¹ H du monomère p-HBA.....	65
Figure I.3. Spectre RMN- ¹³ C du monomère p-HBA.....	65
Figure I.4. Spectre IR du monomère p-HQ.....	66
Figure I.5. spectre IR du D-glucose.....	69
Figure I.6: Montage Expérimentale de la Synthèse.....	70
Figure I.7 : Réaction du poly p- phénylène.....	70
Figure I.8 : Spectre IR du Polymère Poly Para Phénylène.....	71
Figure I.8: Spectre IR du NE.....	73

LISTE DES FIGURES

Figure I.9: Spectre RMN H^1 du NE.....	74
Figures I.10 : Spectre ^{13}C du NE.....	74
Figure I.11 : Spectre IR de la résine p-PdG.....	77
Figure I.12: Spectre RMN 1H de la Résine p-PdG.....	78
Figure I.13 : Spectre RMN ^{13}C de la Résine p-PdG.....	79
Figure I.14: Thermo gramme de la Résine p-PdG.....	80
Figure.I.15: Spectre IR du novolaque cyclique.....	84
Figure.I.16: Spectre RMN H^1 du haut-Novolaque.....	85
Figure I.17. Spectre RMN ^{13}C du haut-Novolaque.....	86
Figure I.18: Spectre IR du résol.....	87
Figure I.19: Spectre RMN H^1 Resol.....	88
Figure.I.20: Spectre IR du Poly (p-hydroxyphenol-formaldehyde) linéaire.....	90
Figure I.21 : Spectre RMN H^1 Poly (p-hydroxyphenol-formaldehyde) linéaire.....	91
Figure I.22 : Spectre IR du Poly (p-hydroxyphenol-formaldehyde) cyclique.....	93
Figure I.23: Spectre RMN H^1 poly (p-hydroxyphenol-formaldehyde) cyclique.....	94
Figure I.24: Spectre IR de la résine p-HGL.....	96
Figure I.25: spectre RMN 1H du polymère poly para hydroquinol-D- glucose linéaire.....	97
Figure I.26 : Spectre IR de la résine p-HGC.....	99
Figure I.27: spectre RMN 1H du polymère poly para hydroquinol-D- glucose cyclique.....	100
Figure I.28 : Spectre RMN ^{13}C du polymère p-HQDG cyclique.....	101
Figure I.29 : Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère p- AHBF linéaire.....	104
Figure I.30 : spectre IR du p-AHBF linéaire.....	105
Figure I.31 : Spectre RMN 1H de polymère pAHBF ₁	106
Figure I.32: Spectre RMN ^{13}C du polymère p-AHBF Linéaire.....	107
Figure I.33: variation du pH de la résine pAHBF ₁ linéaire en fonction du volume de NaOH.....	108
Figure I.34: Graphe représentant l'allure de la fonction suivante $\frac{\Delta PH}{\Delta V} = f(V_{NaOH \text{ ajouté}})$	110
Figure I.35 : Courbe de titrage acido-basique du polymère p-AHBF cyclique.....	110
Figure I.36 : Variation de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté.....	112
Figure I.37 : Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère p- AHBF cyclique.....	113
Figure I.39 : Spectre RMN 1H du polymère p-AHBF cyclique.....	115
Figure I.40: Spectre infra-rouge de polymère p-AHBDG	116
Figure I.41 : Spectre RMN 1H de polymère p-AHBDG	117
Figure I.42: Spectre RMN ^{13}C de la résine p-AHBDG	119
Figure I.43: thermo gramme de la résine p-AHBDG	119
Figure I.44 : spectre IR du p-AHBDG cyclique	122
Figure I.45 : Thermogramme DSC du polymère du p-AHBDG cyclique	124
Figure I.46 : Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère p- AHBDG cyclique.....	124
Figure I.46 : variation du pH du polymère du p-AHBDG cyclique en fonction du volume de NaOH ..	124
Figure I.47 : Graphe représentant l'allure de la fonction suivante $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V)$	125
Figure I.48 : spectre IR du poly (resorcinol-Formaldéhyde)	126
Figure I.49 : spectre RMN 1H du pRF à 25°C	127
Figure I.50: spectre RMN ^{13}C du poly (resorcinol-Formaldéhyde)(H ⁺ /25°C)	128
Figure I.51 : Spectre RMN 1H du poly (resorcinol-Formaldéhyde) Cyclique	129
Figure I.52 : spectre RMN 1H du Calix [4] resorcirène (80°C).....	131
Figure I.53 : spectre RMN ^{13}C du Calix [4] resorcirène (80°C).....	131
Figure I.54 : spectre IR du Calix [4] D-glucose resorcinol.....	133
Figure I.55 : spectre HRMN du Calix [4] D-glucose resorcinol.....	134
Figure I.56: spectre ^{13}C RMN du Calix [4] D-glucose resorcinol.....	135
Figure I.-: Mécanisme réactionnel de la synthèse de calix [4] D-glucose resorcinol.....	136
Figure I.57: spectre IR du Calix [4] resorcirène (Maghenite H ⁺).....	138
Figure I.58: spectre RMN 1H du Calix [4] resorcirène (Maghenite H ⁺).....	139
Figure I.59: spectre RMN ^{13}C du Calix [4] resorcirène (Maghenite H ⁺).....	140
Figure I.60: spectre IR du d'ester acétate de phényle.....	142

LISTE DES FIGURES

Figure I.61: Courbe de la quantité formée de l'ester (hydroquinol+ acide acétique) au cours du temps	145
Figure I.62: Différentes bandes d'absorption IR du EHQA	147
Figure I.63: Courbe de la quantité formée de l'ester EHQB au cours du temps	149
Figure I.64: Spectre IR de l'ester d'ester EHQB	150
Figure I.65: Réaction d'estérification d'(hydroquinol+ acide hexatonique) :	151
Figure I.66: Schéma général pour la synthèse des dérivés d'esters phénoliques	154
Figure I.67: Courbe de la quantité formée de l'ester EQGI au cours du temps	156
Figure I.68: Différentes bandes d'absorption IR du EQGI	158
Figure I.69: Courbe de la quantité formée des esters synthétisées au cours du temps	159

Partie Expérimentale

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérives d'Esters

Figure II.1 : schémas réactionnel des résines de 2 à 9	164
Figure II.2: Elimination des bactéries C. fécaux (a) et Streptocoque D (b) de l'eau par les différents polymères	164
Figure II.3 : Affinité de la concentration du polymère Poly (p-acide phénol D-glucose)linéaire(a) pAPF (b) aux germes testés	167
Figure II.4 : Affinité de la concentration du polymère p-hydroquinol-D glucose aux germes testés	168
Figure II.5 : affinité de la concentration du polymère p-phénol-D glucose aux germes testés	169
Figure II.6 : Affinité de la concentration du polymère (résorcinol-formaldéhyde) aux germes testés	170
Figure II.7 : Rampe à eau	171
Figure II.8 : $Nt = f(C \text{ (hydroquinol-F) cyclique})$	173
Figure II.9 : $\log Nt = f(C)$	174
Figure II.10 : % de réduction = $f(C)$	174
Figure II.11 : $Nt = f(C \text{ (hydroquinol-G) cyclique})$	175
Figure II.12 : $\log Nt = f(C)$	175
Figure II.13 : % de réduction = $f(C)$	176
Figure II.14 : $Nt = f(C \text{ (polyp-acidophénol-formaldéhyde)})$	177
Figure II.15 : $\log Nt = f(C)$ de et Poly ester (PAPDG-Acide hexanoïque	178
Figure II.16 : % de réduction = $f(C)$ du Polyester pE_{d1}	178
Figure II.17 a: $Nt = f(C)$ Polyester pE_{d1}	179
Figure II.17 b: % de réduction = $f(C)$ du polyester pE_{d2}	179
Figure II.18 : $Nt = f(C)$ du polyester pE_{d2}	180
Figure II.19 : % de réduction = $f(C)$ pE_{d3}	180
Figure II.20: $Nt = f(C)$ pE_{d3}	184

Liste des abréviations

<u>Produits de synthèse:</u>		<u>Généralités :</u>	
p-AS :	Acide Salicylique.	° C :	Degré Celsius
p-PAPF:	Poly (para-Acide salicylique-Formaldéhyde).	g :	Grammes
p-PAPDG₁ :	Poly (para -Acide salicylique-D-glucose)	ml :	Millilitre
P-PAPDGC:	poly (p-Acide salicylique-D-glucose cyclique	s :	Singulet
P-PHQDG₁ :	poly (p-Hydroquinone-D-glucose) linéaire	j:	Constante de couplage
P-PHQFI:	poly (p-Hydroquinone-formaldéhyde) linéaire	t :	Triplet
P-HQDGC:	poly (Hydroquinone-D-glucose) cyclique	d :	Doublet
pE2 :	polyester d'Acide hexanoïque+ p-APDGF	m_{exp}	Masse expérimentale
pE1 :	polyester d'Acide acétique + p-APDG	m_{thé}	Masse théorique
pE3:	polyester d'Acide benzoïque +p-APDG	Rdmt	Rendement de la réaction.
pEd1	p-APDG + Acide succénique	<u>Techniques d'analyse</u>	
pEd2:	p-APDG + Acide adipique	IR	Infra –Rouge.
pEd3 :	p-APDG + Acide cinamique	UV	Ultra violet visible
T_g :	Température de gélification	DSC	Differential scanning calorimetry
T_f	Température de fusion (°C)	RMN	Résonance magnétique nucléaire
T_{eb} :	Température d'ébullition (°C)	<u>GERMES</u>	
DLVO :	Derjaguin Landau Verwey Overbeek	Slf	Streptocoques fécaux.
<u>Les Solvants</u>		E Coli :	Escherichia Coli ;
EtOH :	Ethanol	CT	Coliforme Totaux.
CHCl₃ :	Chloroforme	CTT	Coliformes Thermo Tolérants
CH₂Cl₂ :	Dichlorométhane		
THF :	Tétrahydrofurane		
CCl₄ :	Tetrachlorométhane		
DMSO :	Diméthylsulfoxyde		
CH₃-COOOH	acide peracétique		

Introduction Générale



L'eau est un élément naturel intensément associé à toutes les étapes de la vie quotidienne dans le monde. La pollution de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement. En effet, même si l'eau est abondante sur Terre, 97 % de la ressource est de l'eau salée, et 2 % est bloquée sous forme de glace. Il ne reste donc qu'1 % d'eau douce sous forme liquide.

Ainsi, selon un rapport publié en 2009 par les Nations Unies à l'occasion de la journée mondiale de l'eau, près de 2 personnes sur 10 sont privées d'eau potable, tandis que 4 sur 10 ne bénéficient pas d'un assainissement de base. En 2025, selon les prévisions 48 pays (plus de 2,8 milliards d'habitants, 35 % de l'ensemble de la population mondiale prévue pour cette date) seront touchés par de très graves difficultés d'approvisionnement en eau ou de pénuries¹. Ces chiffres dramatiques s'expliquent par le fait d'une augmentation exponentielle de la consommation d'eau due à l'accroissement démographique, à une industrialisation de plus en plus développée et à des besoins au niveau agricole de plus en plus importants.

La chimie moderne a donné naissance à l'industrie de matériaux organiques de synthèse qui ont tout le temps défini le niveau de développement de notre civilisation, le développement de la chimie des polymères a littéralement explosé avec un taux de croissance de l'ordre de 10% à 15% par an celui-ci implique le doublement de la production environ tous les 05 ans².

La chimie macromoléculaire est l'un des chapitres les plus passionnants de la chimie. La science des molécules géantes peut satisfaire le principe de la physicochimie épris de mécanisme réactionnel et de structure. Elle offre au minéraliste des aperçus nouveaux sur la matière à l'état solide, à l'organicien, elle donne des possibilités de synthèse de polymères d'une diversité étonnante. donc elle est une source de nouveaux matériaux, d'une variété quasi-illimitée, construire sur mesure pour des applications innombrables : matière plastique, fibre textiles, élastomère, colles et adhésifs, vernis, isolant électrique, phonique et thermique, échangeurs d'ions, L'univers de la chimie des polymères s'est développé à un niveau tel qu'il ouvre désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes on peut maintenant fabriquer sur mesure de nouvelles substances macromoléculaires qu'on caractérise par leurs masses molaires et leur structure,

¹ Données statistiques, rapports lors de la Journée Mondiale de l'eau (2007)

² Jean pierre Mercier Ornest Marchal chimie des matériaux 13 chimie de polymère



Les progrès actuels et le développement récent des polymères fonctionnels dictés par les besoins de marché sont énormes. Le champ d'application s'étend considérablement sans cesse et chaque jour, nous apportant la preuve de l'efficacité des matériaux fonctionnels, la demande en polymères connaît une croissance continue depuis de longues années et est tous les jours enrichie par de nouvelles applications de matériaux macromoléculaire spécifiques de nouvelles voies de modification permettent d'envisager l'obtention de polymères fonctionnels à hautes performances ce qui ouvre de nombreuses perspectives d'application nouvelles. leurs propriétés particulières de modifications de surface rendent ces produits indispensables dans de nombreuses applications, telles que la santé, l'hygiène, la chirurgie(implants), la peinture, le bâtiment, l'agriculture et la protection de l'environnement contre la pollution face à la multiplication des pollution qui dégradent leur qualité, les eaux potables et résiduaires sont traitées chimiquement afin de les débarrasser des microorganismes pathogènes (coliformes, coliformes fécaux : E Coli, S. aureus ...) et de leur donner une qualité physico-chimique acceptable. L'utilisation des polymères et des résines pour le traitement des effluent industriels en général et qui ont une activité antibactérienne³ en particulier font l'objet d'un bon nombre de recherches⁴ Ciampa et ces collègues, ont intensivement étudiées l'activité biologique de beaucoup de résines polymère en incorporant l'acide salicylique autant que leurs composants⁵.

Nous avons synthétisé des résines phénoliques qui ont des caractéristiques souhaitables telles qu'une supérieure activité antibactérienne. Quoique beaucoup d'autres matériaux soient supérieurs à la résine phénolique dans quelques propriétés, la résine phénolique fournit une exécution globale bien équilibrée à un coût relativement bas⁶.

Des taux de réticulation élevés sont recherchés pour conférer une grande rigidité et une bonne stabilité dimensionnelle (dans des conditions de température élevée et de contrainte) à des polymères tels que les résines phénol-formaldéhyde la réticulation est caractérisée par la formation d'un gel durant la polymérisation à l'instant où cela se produit. Nous observons la formation nette d'une fraction insoluble de polymère appelée gel. L'intérêt de la présente étude est de retenir certaines bactéries pathogènes par la préparation des résines phénoliques (linéaire para substitués, cycliques et des esters dérivés de ces derniers) afin d'améliorer les propriétés de ces oligomères synthétisés par une réaction de

³ Young- Young-Sik Lee and young seop Byoun Environmental chemical Engineering Hwan University Gun son 573-718 Korea 19, (2002).

⁴ P.L Nayaka and S.Lanka Laboratory of polymer and fiber department of chemistry Ravenshaw College.

⁵ Saxeno, C.P; Mishra, S. h; Khadikar, p.v.curr.sci.(1978) 48, 20.

⁶ The polymeric materials Encyclopédia CRC PRESS (1996).



polycondensation en outre certaines bactéries pathogènes possèdent un potentiel zêta négatif. Cette étude conjuguée aux résultats d'autres études permettant d'épurer les eaux des bactéries pathogènes telles que (GT. CT, E Coli, CTT. Stf)

Le champ d'applications de l'efficacité de substances macromoléculaires fonctionnelles qu'on caractérise par leur masse molaire et leur structure à répondre aux nouvelles exigences de l'environnement contre la pollution.

Pour cela nos produits sont analysés par deux méthodes :

➤ Analyse physicochimique [méthodes spectroscopique (IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C et la DSC).

➤ Analyse bactériologique (pour voir l'effet des différents groupements fonctionnels présentés dans nos produits de synthèses).

Cette thèse se compose en deux parties principales :

➤ **Une partie de revue bibliographique :**

vu que notre but principale c'est l'épuration de l'eau des bactéries pathogènes par des résines phénoliques synthétisées modifiées Dans ce chapitre nous décrivons des généralités sur la pollution hydrique ainsi que les bactéries pathogènes trouvant dans l'eau et leurs modes d'action d'adhésion sur les polymères phénoliques avec un aperçu général de ces derniers (une généralité sur la réaction de polymérisation des résines phénoliques, nous aborderons des rappels de connaissances de base sur les oligomères phénoliques cyclique et linéaires et un aperçu sur la réaction d'estérification leurs mécanismes réactionnels, caractéristiques physico-chimiques).

➤ **Une Deuxième partie :** est la partie expérimentale qui se devise en 02 chapitres :

Dans le premier nous décrivons la synthèse ; la caractérisation et une suggestion des mécanismes réactionnels de la réaction de polycondensation des polymères phénoliques linéaire para substituées ; des polymères phénoliques cycliques et des polyesters dérivés des polymères phénoliques par réactions d'estérification des mono acides et des diacides ainsi que la discussion des résultats obtenus sur les analyses des produits de synthèse et leur application.

Dans le deuxième chapitre : l'activité antibactériennes (la capacité biocide et biostatique) des polymères synthétiser qu'en a opté pour la modification en questions et cela dans le but de créer des nouveaux sites réactionnels, tous en long de chaînes afin d'améliorer leurs pouvoir antibactérien vis-à-vis les bactéries pathogènes trouvant dans l'eau. Enfin cette thèse est clôturée par une conclusion.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



Dans ce chapitre nous décrivons des généralités sur la pollution hydrique ainsi que les bactéries pathogènes trouvant dans l'eau et leurs modes d'action d'adhésion sur les polymères phénoliques avec un aperçu général de ces derniers.

A. Pollution Hydrique :

A.1. **Aperçu sur l'eau** :¹élément primordial pour la survie de tous les êtres vivants ; élément essentiel en monde minéral et biologique, l'eau est aussi le vecteur privilégié de la vie et de l'activité humaine. On estime qu'il y a sur la planète environ 1.4 milliards de m³ d'eau. A l'heure actuelle l'utilisation globale de l'eau, en incluant les usages domestiques, industrielles et agricoles représente le chiffre impressionnant de 250 m³ par an et par individu. Et encore les pertes sont énormes de 100 m³ pour les pays en voie de développement à 1500 m³ pour les Etats Unis. Il est donc certain que le besoin en eau de l'humanité ne cessera de croître².

Ceci implique la nécessité de protéger l'eau, il faut traiter que ce soit pour produire une eau propre à la consommation ou à des usages industriels ou pour limité les rejets (polluants) dans le milieu naturel³.

A.2. **pollution et origine des polluants de l'eau**⁴ :

Nous appelons pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Polluer l'eau d'une réserve superficielle ou profonde⁵,c'est modifier ses caractéristiques naturelles (physiques, chimiques, biologiques et bactériologiques) en y rejetant certaines substances soit à l'état solide (matières en suspension), soit à l'état dissous, susceptibles de perturber, à plus ou moins longue échéance, l'équilibre biologique du milieu en rendant toute vie animale et végétale aléatoire; de rendre l'eau impropre à toute réutilisation ultérieure (production d'eau destinée à la consommation humaine, usage industriel).

L'homme est responsable de la dégradation de son milieu de vie Nous sommes tous des pollueurs... chacun à sa mesure, certes. Les industriels rejettent un bon nombre de substances qui vont polluer nos rivières et nos nappes d'eau, parfois d'une manière d'autant plus néfaste que l'on n'en connaît pas les effets à long terme.

¹ Salhi Djamel-Eddine,

² Harrois Monnin F.

³ Jerom Monod,

⁴ Jean Laporte,

⁵ BontouxJ.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



Il est tout aussi vrai que par nos lavabos, nos éviers, nos salles de bains, par exemple, passe chaque jour une pollution proportionnelle au nombre d'habitants. Elle consiste essentiellement en matières organiques biodégradables, mais aussi en des germes pathogènes (causes d'épidémie) et en des produits chimiques.

Or, si l'on peut espérer arrêter la progression de la pollution industrielle, voir la diminuer dans l'absolu, la pollution domestique augmentera sans doute aussi vite que la population et les concentrations urbaines... À moins que nous ne prenions conscience du danger et consentions à modifier notre comportement, même par des petits gestes (par exemple, éviter l'abus de détergents).

Même l'agriculture, qui est pourtant indiscutablement la gardienne de la nature est à l'origine de certaines pollutions. Mais surtout des engrais chimiques, des pesticides et autres produits qui protègent les cultures ou facilitent la vie des agriculteurs. Ces produits peuvent polluer les nappes d'eau par infiltration et les rivières par lessivage et ruissellement en période de pluie.

A.3. Différents types⁶ et évaluation de la pollution de l'eau :

En fonction de sa nocivité et de ses effets sur le milieu naturel les substances anthropiques et/ou chimiques naturelles entrent en contact avec l'eau dans ses phases vapeur ou liquide, et en raison du potentiel de dissolution de ces substances, l'eau perd sa pureté ; parfois elle devient polluée⁷

On peut classer qualitativement la pollution en plusieurs catégories en fonction de sa nature, de sa nocivité et de ses effets.

a. Pollution nuisible⁸ chimique :

Elle est due, d'une façon universelle, aux abandons industriels qui renferment des produits nuisible d'origine minérale (métaux lourds, cyanures, sulfures, etc.), ou organique (composés phénoliques, hydrocarbures, pesticides, etc.) qui entraînent la mort de tous les êtres vivants (du poisson en particulier) à des concentrations très faibles (< 1 mg/l).

b. Pollution mécanique :⁹

⁶

⁷

⁸

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



Résulte des dégages de déchets et de particules solides apportés par les eaux résiduaire industrielles, ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont soit les éléments grossiers soit du sable ou bien les matières en suspension MES.

Elle est due à des rejets urbains et industriels par des matières en suspension qui provoquent des dépôts et envasements nuisibles à la navigation en favorisant les inondations, endommagent les organismes des poissons par simple action mécanique en colmatant les voies respiratoires, enfin, et surtout, augmentent la turbidité de l'eau, gênant.

c. Pollution Thermique¹⁰ :

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires,

) ont une température de l'ordre de (70 à 80°C.) Elle diminue jusqu'à (40 à 45°C) lorsqu'elle contacte les eaux des milieux aquatiques entraînant un réchauffement de l'eau, qui influe sur la solubilité de l'oxygène¹¹; l'élévation de température qu'elle induit diminue la teneur en oxygène dissous. Elle accélère la biodégradation et la prolifération des germes. Il se trouve qu'à charge égale, un croisement de température favorise les effets néfastes de la pollution.

d. Pollution radiochimique^{12, 13} :

La contamination radiochimique est provenue des diverses opérations du cycle du combustible : extraction et traitement du gisement, fonctionnement des réacteurs, transport et traitement des carburants usagés ainsi que du conditionnement et traitement des abandons, causant la p de l'eau et donc les végétaux et les animaux sont contaminées et enfin l'homme¹⁰ et provoquer des dommages génétiques ou un cancer¹¹); la radioactivité naturelle de l'eau est directement liée à la nature géologique (on parle de l'âge d'eau) des terrains quelle traverse , temps de contact , la température, la solubilité des éléments rencontrés , ect.. ; à ce jour les études épidémiologique n'ont pas permis d'établir le lien entre le niveaux de radioactivité dans l'eau de boisson et l'augmentation du risques de cancer du système digestif ou de leucémies

e. Pollution organique¹⁴

⁹Soror Wahiba, Zaibet Manel.

¹⁰ Galaf F et S. Ghanna M, (2003).

¹¹Mizi Abdelkader.

¹² Mireille

¹³Juditch S. Weis.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



Les eaux usées domestiques et industrielles son a l'origine. Une eau polluée par des matières organiques atteint, à la suite de transformations physiques, chimiques et biologiques, à se débarrasser spontanément des éléments nocifs qu'elle contient. C'est le phénomène d'autoépuration qui parvient à préserver le milieu tant que la pollution demeure au-dessous d'un seuil critique. Les colorants sont une source de pollution aquatique majeure dans plusieurs pays en voie de développement ayant une activité textile comme l'Algérie.

f. Pollution par les métaux lourds ¹⁵:

A l'état de d'empreinte, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants¹⁶. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte¹⁷.

La présence des métaux lourds dans notre entourage résulte des causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un embarras particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables¹⁸. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent¹⁹. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène)²⁰.

g. Pollution microbiologique ²¹

Dans les eaux urbaines renfermant des germes pathogènes et des virus dangereux pour les êtres vivants, cette pollution résulte de la présence de microorganismes dans l'eau qui sont véhiculés par l'eau et sont responsables de beaucoup de maladies hydrique²². L'eau domine un milieu favorable aux amplification des bactéries et virus nocif à la santé humaine des populations qui l'utilisent pour leurs nécessités ; Les microorganismes pathogènes sont la cause des principales maladies hydriques. Les parasites produit de nombreuses autres maladies (hépatite infectieuse, méningite, etc...).

¹⁴Eckenfelder (W.W.).
, (1982).

¹⁵ P.D.Abel (1996) 53-35-65-p

¹⁶ Mohan .D, 297 (2006) p 489–504.

¹⁷ Mohan .D, Singh K.P., Water Res. 36 (2002) 2304–2318.

¹⁸ Naseem .R and Tahir .S, 33(11) (2001) 3982–3986.

¹⁹ Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Le Cloirec P, Environ. Sci. Technol. 36(2002) 2067– 2073.

²⁰ (1998).

²¹Block (J.-C.) et Schwartzbrod (L.) (1982).

²²Belhaj A. (2001), pp 1-16.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



A.4. Évaluation de la pollution :²³

L'estimation globale de la qualité d'une eau usée s'appuie sur les paramètres suivants :

1. Grandeur physiques :

- Le potentiel d'hydrogène, température, turbidité
- Poids et volume de la matière en suspension (MES) après séparation des matières décan tables.
- Masse des matières en solution
- Ordre des matières organiques et minérales

2. Grandeurs chimiques et Grandeurs biologique :

- Demande biochimique en oxygène (DBO)
- Demande chimique en oxygène (DCO)

Toxicité (Test "équinox ") il est considéré que la DBO est directement liée à la teneur en matière organique biologiquement dégradable (biodégradables) et que la DCO est liée à la teneur en matières organiques totales (biodégradables et non biodégradables))

B. Généralité sur les bactéries²⁴:

B.1. Définition de bactérie²⁵ :Les bactéries typiques sont des organismes unicellulaires procaryotes. Elles n'ont pas de noyau et leur génome est le plus petit des cellules vivantes. Les bactéries se divisent en eubactéries et en archaebactéries.

- 1) **Archaeobactéries**: sont adaptées à la vie dans des conditions de vie extrêmes (forte salinité, haute température, faible pH, sans oxygène).
- 2) **Eubactéries**: sont des "vraie" bactérie, Les eubactéries représentent le domaine réunissant tous les Procaryotes à l'exception des Archées Les bactéries les plus grosses mesurent plus de 2 µm et, jusqu'au début du XXIe siècle, les spécialistes considéraient que les plus petites mesuraient 0,2 µm, mais il existe des « ultra micro bactéries »²⁶

²³ Mohand-said ouali,
(2008), p12-13.

²⁴ Anonyme : <https://www.aquaportail.com/definition-435-bacterie.html>

²⁵ Janine Guespin-Michel, Publié le 2012 Modifié le (2018)

²⁶ Hahn, M. W., H. Lunsdorf, Q. . 69: (2003). 1442-1451

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



Il existe environ 10 000 espèces connues à ce jour^{27,28} mais la diversité réelle du groupe est probablement supérieure. L'estimation du nombre des espèces oscillerait entre 5 et 10 millions^{29,30}.

Elles peuvent être retirées du sol, des eaux douces, marines ou saumâtres, de l'air, des profondeurs océaniques, des déchets radioactifs³¹, de la croûte terrestre, sur la peau et dans l'intestin des animaux. Il y a environ 40 millions de cellules bactériennes dans un gramme de sol et 1 million de cellules bactériennes dans un millilitre d'eau douce. On croit qu'il y aurait (à un instant donné) quatre à six quintillions (4×10^{30} à 6×10^{30}), soit entre 4 et 6 mille milliards de milliards de bactéries dans le monde³³, représentant une grande partie de la biomasse du monde³². Cependant, un grand nombre de ces bactéries ne sont pas encore caractérisées car non cultivables en laboratoire³³.

Les bactéries ont une importance considérable dans les cycles biogéochimiques comme le cycle du carbone et la fixation de l'azote de l'atmosphère.

B.2. Structure et composition³⁴.

Les bactéries ont le plus souvent une membrane ou est accroché en un point unique chromosome bactérien, circulaire : leur matériel génétique (qui détermine d'ailleurs sa forme) au lieu d'être abrité dans un noyau, baigne dans le cytoplasme, ou se déroule principalement la vie bactérienne. Les bactéries peuvent être divisées en deux groupes (gram positif et gram négatif) basés sur la différence de la structure de la composition chimique de la paroi cellulaire (**Figure I.1**)³⁵. Voir annexe I

Paroi bactérienne Elle rassemble les structures qui entourent la cellule sauf la membrane cellulaire/cytoplasmique³⁶. Elle conditionne la forme des bactéries et les protègent contre les invasions extérieures (pression, température, sécheresse, etc....) Sa structure est différente selon le groupe de bactéries (Gram positif ou Gram négatif). La technique de coloration de

²⁷Isabelle Burgun, , Bactéries : La guerre des mondes »).

²⁸Gilles Macagno, (2013)

²⁹M. L. Sogin, H. G. Morrison, J. 32, (2006), p. 12115–12120

³⁰Louisa Cheung, , (2006).

³¹Fredrickson J, ZacharaJ, Balkwill D, et al, , (2004), p. 4230–41

³²W. Whitman, D. Coleman et W. Wiebe, , vol. 95, no 12, (1998), p. 6578–83

³³RappéM, Giovannoni S. « The uncultured microbial majority », Annu Rev Microbiol 57(2003), 369 – 94.

³⁴Awa Soronfé DOUMBIA; Développement de filaments nano composites à base de polylactide (PLA) - Application aux textiles antibactériens ; thèse doctorat université des sciences et technologies de Lille;2012 ; p

³⁵Nataro J.-P. ; Kaper J.-B; 'Diarrheagenic *Escherichia coli* clin.Microbiol.Rev;(1998),11, 142-201.

³⁶Anonyme : <http://stl-bjb.ac-dijon.fr/microbio.htm>,

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



Gram permet de les différencier. Elle offre une couleur violette aux bactéries à Gram positif (+) et une couleur rose aux bactéries à Gram négatif (-)³⁷. L'autre méthode de différenciation, apparue plus tard fût celle de la microscopie électronique. Elle a permis d'identifier plus clairement les éléments réels sur la paroi bactérienne. Actuellement, nous sommes capables de schématiser la différence de structure entre les deux groupes de bactéries

Les parois des deux groupes de bactéries ont un élément commun qui est le peptidoglycane (encore appelé muréine). La muréine est un réseau tridimensionnel de chaînes macromoléculaires de polysaccharides constituées de molécules de N-acétylglucosamine et N-acétylmuramique reliées par des ponts peptidiques (acides aminés)^{37,38}. Pour les bactéries à Gram +, la muréine est accolée à des polymères d'acides (polyalcools) et lipoteichoïques³⁸. Dans le cas des bactéries à Gram -, la couche de peptidoglycane est plus délicate, alors nous retrouvons une membrane externe supplémentaire. Celle-ci est composée de lipopolysaccharides et de lipoprotéines^{38,39}. Dans un milieu aqueux, à pH physiologique (pH 5 à 7), la majorité des souches bactériennes sont chargées négativement (potentiel zêta compris entre - 0,4 et - 90 mV)^{40,41}. En effet, elles acquièrent une charge globale négative due à la dissociation de certains groupements. Il s'agit des fonctions carboxyliques sur le peptidoglycane ; des fonctions phosphates sur les acides teichoïques (Gram +)^{38,42} et sur les lipopolysaccharides (Gram -)⁴⁰. La quantité de charges négatives est plus ou moins importante en fonction du rapport entre les charges négatives apportées par ces groupements et celles positives apportées par les groupements amines^{43,44}.

Membrane cytoplasmique Elle délimite le cytoplasme et a une structure bicouche (lipidique) associée à des protéines. Elle joue un rôle dans la croissance et le métabolisme bactérien. Son rôle est vital pour la bactérie.

Cytoplasme Il est le constituant fondamental de la bactérie. Il se présente sous forme d'un colloïde gélatineux et renferme le génome (chromosomes, ribosomes) et d'autres éléments facultatifs tels que les plasmides chez certaines espèces de bactéries.

Plasmides (facultatifs) Ce sont de petites molécules d'ADN ayant une réplication libre de celle des chromosomes. Ils peuvent porter des gènes de virulence, de résistances à certains produits ou

³⁷ Hancock C. Microbial Cell Surface. N.Mozes, P.S. Handley, H.J. Busscher, and P.G. Rouxhet (ed.) 1991, p.21-59.

³⁸ Beveridge T.J. International Review of Cytology, 1981, 72, p.229-317.

³⁹ Beveridge T.J. Journal Bacteriology, (1999), 181, p.4725-4733.

⁴⁰ Loosdrecht M. V., Lyklema J., Applied and environmental microbiology, (1987) 53, p.1898-1901.

⁴¹ Jacobs A., Lafolie F., Herry J.M. and Debroux M. Colloids and Surface. B, Biointerfaces (2007), 59, p.35-45.

⁴² Sonnenfeld E.M., Beveridge T.J., Koch A.L., Doyle R.J. Journal of Bacteriology, (1985), 163, p.1167-1171.

⁴³ BUSSCHER H.J., Bellon-Fontaine M.N., Mozes N., Van Der Mei H.C., Sjollem J., Cerf O., Rouxhet P.G. Biofouling, (1990), 2, p.55-63.

⁴⁴ Leone L. Surface Interface Analysis, (2006), 38, p.202-205.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



favoriser l'adaptation des bactéries à un milieu spécifique. Flagelles (facultatifs) Ils assurent la mobilité chez certaines bactéries. Pili (fimbriae) Ce sont des structures filamenteuses qui assurent la rétention des bactéries entre elles ou sur un support. Capsules (facultatifs) Elles sont présentes chez certaines espèces et jouent le rôle de réserve d'énergie et de protection supplémentaire des bactéries contre les attaques extérieures.

La distinction de la constitution chimique entre les bactéries à Gram + et -, et même au sein du même genre, persuade la différence de sensibilité d'une bactérie à l'autre en vis-à-vis aux agents antibactériens. De façon générale, la pérennité d'une bactérie dépend du bon emploi de ces organes. Ainsi, les biocides peuvent agir ⁴⁵ par l destruction et le blocage de la synthèse de la paroi cellulaire, par l destruction de la perméabilité de la membrane cytoplasmique, et par le blocage de la synthèse des protéines et de le pouvoir enzymatique de la cellule.

« Les bactéries *Staphylococcus aureus* (Gram+) et *Escherichia Coli* (Gram-) seront utilisées lors de nos tests antibactériens car elles sont souvent responsables de la contamination. Cependant, ces espèces étant pathogènes, elles requièrent de bonnes conditions de manipulation (laboratoire sécurisé) pour éviter tout risque de contamination. »

B.3. modes de vie des bactéries ⁴⁶ :

Suivant les exigences environnementales, une bactérie est soumise dans deux états

- L'état végétatif : assurant des biosynthèses équilibrées permettant le développement de la population bactérienne
- L'état de repos : caractérisant par un minimum d'échanges avec le milieu extérieur garantissant la survie bactérienne sans multiplication.

La nature de la bactérie diffère par :

- ✓ Sa forme : sphérique, ovale, en bâtonnet, en filament, etc ⁴⁷ ...
- ✓ Sa taille allant de quelques microns à la centaine de microns ⁴⁸
- ✓ La composition de son enveloppe : type Gram positif ou Gram négatif, présence ou non de capsules, de protéines favorisant

L'adhésion des bactéries sur des surfaces (fimbriae, adhésines...) ⁴⁹

⁴⁵ Gao Y Cranston R. *Textile Research Journal*, (2008), 78, p.60-72.

⁴⁶ Euzéby, J.P. *Abrégé de bactériologie générale et médicale*. Document internet pour les étudiants de l'école nationale vétérinaire de Toulouse (2007).

⁴⁷ Madigan, M.T., Martinko, J.M., Dunlap, P.V., Clark, D.P. *Biology of microorganisms*. Brock edition.

⁴⁸ Young, K.D. *The selective value of bacterial shape*. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* (2006), 70(3). 660-703.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



- ✓ L'existence variable d'appendices : flagelles, pilis, curlis (appendices composés de fibres flexibles), etc... acquérir aux bactéries la capacité de mouvement sur les surfaces ou dans les liquides
- ✓ Les nutriments importants à la croissance des cellules : type aérobie ou anaérobie (nécessite le dioxygène ou non, du glucose ou non, etc...)
- ✓ Sa manière de vivre : individuelle ou en communauté.

B.4. Bactéries pathogènes présentes dans l'eau :

L'utilisation des bactéries du groupe des coliformes comme indicateur de l'innocuité bactériologique remonte à la fin du 19 (XIX) siècle, ce groupe de coliformes s'est vu attribuer ce rôle d'indicateur de pollution parce que les bactéries qui en font partie sont toujours présentes dans les voies intestinales de l'homme et des autres animaux à sang chaud et qu'elles sont excrétées en grand nombre dans les matières fécales. En fait l'eau, n'est pas un milieu naturel pour les coliformes et leur présence doit être considérée comme un indicateur de pollution, au sens le plus large.⁵⁰

B.5. Groupes des Bactéries Utilisées :

a) Les groupes des coliformes : indice de contamination fécale appartenant à la famille des enterobacteriaceae, Le microorganisme que l'on considère le plus souvent comme un indicateur de la pollution fécale est Escherichia Coli⁵¹.

La recherche d'E. Coli dans l'eau d'alimentation est faite pour apprécier sa potabilité. La présence d'E. Coli dans l'eau est le témoin d'une contamination fécale récente et la rend impropre à la consommation.⁵²

b) Les Staphylocoques : bactéries gram positif formées d'éléments arrondis de 0.8 à 1 µm de diamètre (coccus positif), groupées de façon variable, la formation en (groupes de raisin) ; étant la plus caractéristique, vivent en saprophytes.

c) Les streptocoques fécaux : appartenant au groupe d'entérocoques du streptococcus, elles sont recherchées le plus souvent dans l'eau, et le jus de fruits, ces bactéries capables de

⁴⁹ Houssin, C. Cours M1 Biologie, mention génomes, cellules, développement, évolution, cours de génétique et physiologie microbienne. Université Paris Sud 11 (2011).

⁵⁰ Ministère de la santé nationale et du bien-être social; Micro biological quality of drinking water ; publication 77-EHD-2(1977).

⁵¹ American public health Association ; standard methods for the examination of water and wastewater; Ed Washington, DC (1985)

⁵² J.-L. Avril, H. Dabernat, F. Denis, H. Monteil ; Bactériologie clinique ; Ed ellipses; (2000).

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



résistés à la pasteurisation tolérant un taux de salinité et peuvent se multiplier à pH 8 et à T = 50°C

L'OMS recommande pour toutes les eaux de boissons que les coliformes thermo-tolérants ou *E. Coli* ne soient pas détectables dans 100 ml d'eau⁵³.

B.6. Étape de la mort bactérienne⁵⁴: prend cours à partir de la phase stationnaire maximale, lorsque le milieu nutritif est épuisé on additionne l'agent bactéricide. Or dans l'étude de cette cinétique d'activité antibactérienne plusieurs modèles ont été développés au cours de l'histoire afin de décrire la relation entre l'activité antibactériennes de microorganismes et la présence de désinfectant. Les principaux modèles utilisés dans le traitement de l'eau potable sont présentés ci-dessous.

a) Modèle de Chick-Watson^{55,56}: est encore à l'heure actuelle le modèle le plus connu et le plus employé. Il décrit la mortalité bactérienne selon l'équation suivante:

$$dI/dt = -K_L C^n I \quad \text{Équation 1}$$

L'utilisation de cette équation de Déclin bactérien permet d'envisager une section bactéricide en fonction du temps. Ces équations modulent le Déclin selon la nature de l'organisme. La nature et la concentration de l'agent bactéricides et la température, et les caractéristiques du milieu, tel que le pH, la salinité. Elle peut être également influencée par les autres caractéristiques et composants présents dans l'eau.

Ce dernier est généralement posé égal à 1. L'équation précédente, intégrée à partir de la concentration initiale de microorganisme (I_0) au temps initial, pour une concentration en désinfectant constante, permet d'obtenir la concentration de microorganismes viables I au temps t :

$$I = I_0 \exp(-K_L * C * T) \quad \text{Équation 2}$$

Exprimée en termes de log d'inactivation par rapport à la concentration initiale de microorganismes, l'expression précédente conduit à :

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = K_{10} * C * T \quad \text{Équation 3}$$

Où : K_{10} est la constante de létalité exprimé en base 10, soit K_L divisée par $\ln(10)$.

⁵³OMS | Directives pour la qualité de l'eau de boisson [»](#), sur www.who.int (consulté (2016)

⁵⁴J. H. WEL et S. L. CHANG, disinfection water and wastewater.J.J. Tohson ; Ed, Ann arbon Science. (1975) p11.

⁵⁵H. Chick, An Investigation of the Laws of Disinfection, *Epidemiology & Infection*, vol. 8, pp. 92-158,(1908).

⁵⁶H. E. Watson, , pp. 536-542, (1908).



Cependant, dans plusieurs conditions (microorganismes résistants, forte turbidité, présence d'agglomérats, etc.) des déviations de cette relation linéaire sont observées. Les modèles qui suivent permettent de tenir compte de ces exceptions.

b) Modèle de Hom⁵⁷ : définit la mortalité bactérienne comme égale à :

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = K_{10} * C^n * T^{m1} \quad \text{Équation 4}$$

c) Modèle Rationnel (« Rational Model »)⁵⁸ : décrit la cinétique de l'activité antibactérienne selon l'équation ci-dessous :

$$\frac{dI}{dt} = -k_L * C^n * I^x \quad \text{Équation 5}$$

De la même façon que pour le modèle de Hom , ce modèle pose un paramètre supplémentaire, x. A l'inverse de m, des valeurs de $x > 1$ permettent de décrire les phénomènes de traînée et des valeurs de $x < 1$ servent à s'ajuster à des cinétiques en épaule. Le modèle Rationnel présente les mêmes limites que le modèle de Hom.

Ces trois modèles, tel que présentés, ne tiennent pas compte de la décroissance du désinfectant pourtant inévitable en conditions réelles.

Où : K_D est la constante de décroissance du désinfectant et C la concentration de désinfectant. Intégrée à partir de la concentration initiale de désinfectant (C_0) au temps initial cette équation résulte en :

$$\frac{dC}{dt} = -k_D * C \quad \text{Équation 6}$$

$$C = -C_0 \exp(-K_D * t)$$

Cette dernière équation peut être facilement intégrée dans les modèles de cinétique d'inactivation précédents, comme montré par Haas et al.⁵⁹ . Les modèles ainsi développés

⁵⁷L. W. Hom, " Kinetics of Chlorine Disinfection in an Ecosystem," *Journal of the Sanitary Engineering Division*, vol. 98 pp. 183-194, (1972).

⁵⁸D. Roy, R.S. Engelbrecht, and E.S.K. Chian, "Kinetics of Enteroviral Inactivation by Ozone," *Journal of the environmental Engineering Division*, vol. 107, pp. 887-901, (1981).

⁵⁹C. N. Haas, J. Joffe, J. C. Hornberger, U. Anmangandla, M. Heath, and J. Jacangelo, "Development and validation of rational design methods of disinfection," *American Water Works Association Research Foundation* 90666, (1995).

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



permettent donc de prendre en compte à la fois les cinétiques d'inactivation et de décroissance

La décroissance du désinfectant peut être décrite par une décroissance du 2^éme ordre suivie de la décroissance de 1^{er} ordre^{60,61} telle que :

$$\frac{dC}{dt} = -k_R * R * C - k_D * C \quad \text{Équation 7}$$

Bien que plus réaliste, ce modèle présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, les cinétiques décrivant la première phase de décroissance sont trop rapides pour être mesurées convenablement⁶² et la valeur de k_R doit donc être posée d'après la littérature. Étant donné l'influence de nombreux paramètres sur cette constante, cette approche apparaît limitée. L'autre désavantage majeur de ce modèle est son impossibilité à être couplé directement aux modèles de cinétique d'inactivation présentés dans la partie précédente car il ne permet pas une intégration analytique de la concentration de désinfectant C .

C. Action de la rétention des polymères phénoliques et ses dérivés antibactériens:

C.1. Rétention matériau-bactérie :

1. Introduction :

Dans l'environnement normal, une grande variété de surfaces de solide adhère les cellules microbiennes, des matériaux inanimés aux tissus vivants⁶³

Dans l'habitat aquatique (par exemple jets, lacs, océans) les micro-organismes accumulent la matière organique, les particules, la roche et le dépôt suspendus.

Les surfaces en général peuvent affecter l'activité microbienne dans différentes manières, par exemple, en modifiant les caractéristiques physico-chimiques de l'habitat microbien.⁶⁴ L'élucidation des mécanismes au niveau moléculaire de l'adhérence bactérienne sur les surfaces pleines n'a pas été entièrement accomplie.⁶⁵

⁶⁰O. Lev and S. Regli, "Evaluation of ozone disinfection systems: characteristic concentration C ," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 118, pp. 477-494, (1992).

⁶¹J.-H. Kim, R. B. Tomiak, and B. J. Marinas, "Inactivation of *Cryptosporidium* oocysts in a pilot-scale ozone bubble-diffuser contactor. I: Model development," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 128, pp. 514-521, (2002).

⁶²J.-H. Kim, J. L. Rennecker, R. B. Tomiak, B. J. Marinas, R. J. Miltner, and J. H. Owens, "Inactivation of *Cryptosporidium* oocysts in a pilot-scale ozone bubble-diffuser contactor. II: Model validation and application," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 128, pp. 522-532, (2002).

⁶³Savage and Fletcher, bacterial adhesion: mechanisms and physiological significance (HB) (1985) ; charactelis and Marshall (1990) ; Marshall (1991)

⁶⁴Filip and Hattori , Utilization of substrates and transformation of substrata. Microbial adhesion and aggregation springer, Berlin pp 251-288 (1984) ; Rouxhet and MozesInfluence o (1992) ; pp125-136

⁶⁵Glenn Burks ; (2001) 1

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



2. Notion d'Adhésion

L'Attachement bactérienne est une situation dans laquelle la bactérie se colle à une surface par des interactions physico-chimiques, adapte sa physiologie et sa conformation.⁶⁶. Elle peut être décrite comme un processus en deux étapes successives :

a) Étape physique (instantanée et réversible) : c'est l'étape d'attachement des bactéries sur la surface. Les microorganismes vont pouvoir adhérer à la surface par des liaisons physicochimiques (interactions électrostatiques, de Van der Waal ou hydrophobes lorsque les interactions sont gouvernées par l'entropie) et par des interactions liées au mouvement brownien (i.e. mouvements incessants et aléatoires en solution)⁶⁷.

b) Étape liée à la physiologie des bactéries non instantanée (nécessitant que les liaisons créées entre les bactéries et la surface durant l'étape d'attachement soient maintenues et consolidées), irréversible du point de vue chimique et cellulaire. Elle consiste en une adaptation de la bactérie à la surface.

En plus des caractéristiques propres des bactéries, de nombreux autres facteurs^{68,69} influence l'adhésion bactérienne parmi ceux-ci, figurent :

➤ La nature caractéristique acido-basique de la surface selon Lewis et l'existence aléatoire des charges, qui si elles se trouvent jouent un rôle important par rapport forces de Van der Waal courantes qui sont plus faibles⁷⁰.

➤ La rugosité de la surface : trois facteurs augmentant le nombre de bactéries adhérant à la surface⁷¹ les irrégularités d'une surface, la présence de cavités et l'augmentation de la perméabilité ;

➤ Le milieu et l'environnement de la bactérie

• La température, le temps de contact, l'existence d'antibiotiques, le rattachement bactérien et les conditions de milieu sont également des facteurs influençant la rétention bactérienne.

⁶⁶Emilie Bulard. *L'adhésion bactérienne sondée à l'échelle moléculaire. Thèse de doctorat Paris XI, (2012).*

⁶⁷Van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R.J. *Interfacial Lifshitz- Vander Waals and polar interactions in macroscopic systems. Chem. Rev (1988), 88. 927-941.*

⁶⁸Katsikogianni, M., Missirlis, Y.F. *Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-materials interactions. European Cells and Materials: (2004), 8. 37-57.*

⁶⁹An, Y.H., Friedman, R.J. *Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterial surfaces. J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.) : 1998, 43. 338-348.*

⁷⁰Speranza, G., Gottardi, G Pederzoli, C., Lunelli, L., Canteri, R., Pasquardini, L., Carli, E., Lui, A., Maniglio, D., rugnara, M., Anderle, M. *Role of chemical interaction sin bacterial adhesion to polymer surfaces. Biomaterials: (2004), 25. 2029-2037.*

⁷¹Scheuerman, T.R., Camper, A.K., Hamilton, M.A. *Effects of substratum topography on bacterial adhesion. Col. Interf. Sci. (1998) 208. 23-33.*

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



- Le pH et la force ionique, en modifiant l'état de la surface (qui est plus ou moins hydrophobe, et plus ou moins chargée suivant le pH, influent par conséquent sur l'adhésion bactérienne⁷².

- Enfin, l'environnement de l'aire peut au préalable « contaminer » la surface par l'adsorption des macromolécules telles que des protéines et la rétention bactérienne est alors perturbée (l'aspect mécanistique de la rétention bactérienne en présence des protéines est effectué. Ces protéines deviennent le milieu nutritif pour les bactéries, elles peuvent être des récepteurs aux bactéries ou au contraire limiter l'interaction entre les bactéries et la surface⁷³.

Par exemple, l'adhésion des bactéries *Staphylococcus aureus* sur une surface exposée au préalable au sérum protéique d'albumine bovin⁷⁴ est limitée alors que si la surface est exposée au sérum protéique de fibrinogène ou de fibronectine (déjà connus pour influencer l'adhésion de cellules eucaryotes sur une surface),

Ces protéines ont au contraire tendance à favoriser l'adhésion bactérienne sur la surface⁷⁵.

C.2.Généralité sur le mécanisme de rétention bactérien : ⁷⁸

- Dépendance de la concentration et du mouvement brownien des bactéries. Quelle que soit l'entité microbienne envisagée et la molécule désinfectante utilisée, Les facteurs clés de cette phase sont : l'adsorption de l'agent antimicrobien à la surface de l'enveloppe microbienne, phénomène de nature physico-chimique Pénétration de ce dernier dans la cellule. La solubilité, l'ionisation et l'encombrement stérique des molécules antibactériennes.
- Action du principe actif peut avoir lieu au niveau de différentes cibles cellulaires possibles, par exemple la membrane cytoplasmique dont l'altération de structure provoque un dérèglement du métabolisme, une fuite de substances, et la dégénérescence

⁷²Bunt,C.R., Jones,D.S.Tucker,I.G. The effects of pH, ionic strength and organic phase on the bacterial adhesion to hydrocarbons (BATH) test. Inter. J. Pharm. : (1993), 99. 93-98.

⁷³Al-Makhlafi, H., McGuire, J., Daeschel, M. Influence of preadsorbed milk proteins on adhesion of *Listeria monocytogenes* to hydrophobic and hydrophilic silica surfaces. Appl.Environ. Microbiol. : (1994), 60(10). 3560-3565.

⁷⁴Tang,H.,Wang,A.,Liang,X.,Cao,T.,Salley.Effect of surface proteins on *Staphylococcus epidermidis* adhesion and colonization on silicone. Colloids Surf. B : (2006), 51 (1). 16-24.

⁷⁵Herrmann M, Vaudaux PE, Pittit D, Auckenthaler R, Lew PD, Schumacher-Perdreau F, et al. Fibronectin, fibrinogen, and laminin act as mediators of adherence of clinical staphylococci isolates to foreign material. J Infect Dis (1988); 158: 693–701.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



de la cellule et finalement sa mort ; ou encore le cytoplasme et plus précisément les protéines cytoplasmiques, les acides nucléiques ou les ribosomes⁷⁶.

C.3. Caractérisation de l'adhésion, de l'interface et de surface

La rétention se situe à l'interface entre les constituants. Afin de déterminer cette adhésion avant ou après l'avoir modifiée, il existe divers moyens qui donnent une information plus ou moins directe de l'efficacité de cette dernière.

➤ Adhésion polymère-bactérie :

La concept d'adhésion ne peut être écarté de la nature des surfaces impliquées. Ces dernières déposent des propriétés qui les rendent plus ou moins idéales. Le polymère est un bon exemple de surface irrégulière, rugueuse, poreuse et autre caractéristiques. La surface conditionne donc fortement les possibilités de liens chimiques ou mécaniques représentant la rétention à l'interface entre deux matériaux. Cette interface prend distinct formes et mène au concept d'interphase. Qui est une zone entre les deux adhérents, dans laquelle il existe un gradient de concentration des deux composants.

Cette zone est plus ou moins ample et plus ou moins performante. L'interphase se crée par Inter distribution entre deux matériaux, par diffusion d'un adhésif dans un matériau perméable. C'est donc à l'interface ou dans l'interphase qu'agissent les forces qui sont à l'origine de la rétention. Regroupées en mécanismes, Ces forces décrivent une adhésion mécanique, par diffusion, électronique et par adsorption. C'est la nature de la surface (chimie, porosité, basse ou haute énergie, rugosité, etc.) qui permet ou non l'existence simultanée des divers mécanismes.

Les mécanismes de liaison font appel à des considérations théoriques complexes. La théorie des liaisons chimiques propose plusieurs types de liens intermoléculaires plus ou moins forts (lien van der Waal, lien hydrogène ou lien acide-base ;⁷⁷). L'apparence de l'interphase joue, quant à elle, un rôle prépondérant en ce qui concerne l'adhésion mécanique. La théorie de l'adhésion fait aussi appel à la notion d'énergie de surface⁷⁸ et au phénomène de mouillage.⁷⁹

⁷⁶ Hugo W.B. Mode of action of non-antibiotic antibacterial agents. In: Pharmaceutical Microbiology. W.B. Hugo et A.D. Russell, eds., Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1992) pp 288-294.

⁷⁷ Fowkes F.M; Role of acid-base interfacial bonding in adhesion. *J. Adh. Sci. Tech.*, 1(1), 7-27; (1987).

⁷⁸ Mittal K. L; Contact angle, wet ability and adhesion – *Festschrift in honor of professor Robert J.Good* ; Ed: K.L Mittal, Utrecht : VSP. 111 ;(1993).

⁷⁹ Geoghegan M et Krausch G; Wetting at polymer surfaces and interfaces; *Prog. Polym. Sci.*, 28, 261-302, (2003)



C.4. Caractéristique de la surface polymère- bactérie:

1. Caractérisation de la surface du polymère organique :

Nous pouvons classés les surfaces inertes en trois groupes en fonction de leur hydrophobicité de surface :

- Le premier groupe comprend des macromolécules non-polaires.
- Le second groupe est celui des macromolécules ayant des groupements polaires.
- Le troisième groupe comprend les matériaux hydrophiles inorganiques.

Les résultats montrent une relation inversement proportionnelle entre l'adhésion bactérienne et la « mouillabilité » des supports. Il est à noter que pour des supports hydrophiles chargés négativement, l'adhésion était négligeable et inversement pour ceux chargés positivement. Les travaux mettent ainsi en évidence l'importance de la charge électrique des supports hydrophiles et l'effet des interactions hydrophobes des macromolécules sur la rétention bactérienne. L'adhésion se situe à l'interface entre les constituants.

2. Techniques de l'adhésion :

La mise en relation des caractéristiques d'interface et des propriétés de polymère est, de par son intérêt, l'objet d'études axées sur l'analyse de l'interface.⁸⁰

Les techniques microscopiques sont nombreuses :

a) MEB, microscopie confocale, microscopie par fluorescence ou optique : permis de visualiser et quantifier la distribution d'une résine thermodurcissable sur des fibres de panneaux.⁸¹ Elle peut aussi, nous procurer une idée de la rugosité des surfaces⁸², ou alors tout simplement fournir une information dans un plan unique, et ce, grâce à son principe de

⁸⁰ Liu F.P, Wolcott M.P, Gardner D.J, Rials T.G: Characterization of the interface between cellulosic fibres and a thermoplastic matrix; *Compos. Interfaces*, 2(6), 419-432; (1994)

⁸¹ Xing C: Characterization of urea-formaldehyde resin efficiency affected by four factors in the manufacture of medium density fibreboard. *These de doctoral. Département des sciences du bois et de la forêt de l'Université Laval, Québec, Canada*, (2003)

⁸² Demarty C-H, Grillon F, Jeulin D; Study of the contact permeability between rough surfaces from confocal microscopy. *Microscopy, microanalysis, microstructures*, 7, 505-511 ; (1996).

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



fonctionnement⁸³. La microscopie électronique, comme le MEB, est suffisamment puissante, pour permettre une observation détaillée des fibres, de leurs surfaces, de leurs parois, ainsi que de la morphologie de l'interface avec une très grande résolution. C'est certainement la technique la plus largement utilisée lors de l'étude des polymères⁸⁴.

b) Les techniques, (FTIR, RMN ; RX)⁸⁵ donnent, davantage d'informations sur la nature ou la composition chimique de l'adhésion. La spectroscopie a mis en évidence les spécifiés des surfaces composant notre polymère.⁸⁶

c) Les analyses thermiques de type DSC, TG, TMA ou DMTA sont précieuses en ce qui concerne l'évaluation des liaisons créées lors d'une cinétique de température. La compréhension de la réticulation des adhésifs, utilisés, doit beaucoup à ces techniques⁸⁶.

d) des techniques plus spécifiques comme l'angle de contact ou la chromatographie gazeuse inversée (IGC)⁸⁷ : techniques de caractérisation de surface, pas d'interface ; l'IGC, bien que plus délicate à mettre en œuvre, se révèle plus précise et plus sensible que l'angle de contact, notamment en ce qui concerne les sites de hautes énergies et les substrats très poreux ou poudreux

La caractérisation des possibilités de liaisons à l'interface. Les grandeurs mesurées sont celles qui sont présentées dans l'expression du travail d'adhésion (*équation .1*). Selon⁸⁸ Riedl et Matuana,. L'analyse de WPC, avec des surfaces modifiées ou non, par la chromatographie gazeuse inversée a permis à Zafeiropoulos et al⁸⁹ de vérifier les possibilités de liaisons à l'interface.

Outre ces techniques chimique, il existe aussi des possibilités de caractérisation mécanique, plus ou moins directe, de l'adhésion Beckert et Lauke⁹⁰. Une bonne adhésion

⁸³ Schmidt M.A et Compton R.D ; Confocal Microscopy. Friction, Lubrication and Wear Technology, *ASM Handbook*, Volume 18, ASM International, Metals Park, OH, 357-361; (1992).

⁸⁴ Backman A.C, Lindberg K.A.H; Interaction between wood and polyurethane-alkyd lacquer resulting in a decrease in the glass transition temperature. *J. App. Polym. Sci.*, 85, 595-605; (2002).

⁸⁵ Matuana L.M, Balatinecz J.J, Sodhi R.N.S, Park C.B: Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy. *Wood Sci. Tech.*, 35, 191-201, (2001).

⁸⁶ He G; Characterization of the reactions and curing behavior of phenol-formaldehyde resins. Thèse doctorat. Département des sciences du bois et de la forêt de Université Laval, Québec, Canada, (2003).

⁸⁷ Schreiber H.P et Lloyd D.R: Overview of inverse gas chromatography. *ACS Symposium series*, American Chem. Soc., chap1, 1-10, Washington DC, USA; (1989).

⁸⁸ Riedl B et Matuana L.M: Inverse Gas Chromatography of fibers and polymers. *Encyclopedia of Surface and Colloid Sci.*, 14p; (2001).

⁸⁹ Zafeiropoulos N.E, Williams D.R, Baillie C.A, Matthews F.L: Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments. *Compos.Part A*, 33, 1083-1093; (2002).

⁹⁰ Beckert W et Lauke B: Critical discussion of the single-fibre pull-out test: Does it measure adhesion? *Compos. Sci. Tech*, 57,1689-1706; (1997).

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



exclut la présence d'une rupture à l'interface⁹¹. L'essai de traction perpendiculaire est normé pour les matériaux bois, et est considéré comme un bon indicateur de la qualité de l'adhésion⁹². Toutes ces méthodes de caractérisation sont complémentaires, et même si elles fournissent parfois des informations similaires, les moyens employés diffèrent. La complexité des mécanismes d'adhésion nécessite cette diversité qui peut, à l'occasion, ne pas s'avérer totalement efficace.

3. Les polymères antibactériens :

Sous le terme de matériaux antibactérien sont regroupées différentes molécules d'origine biologique, hémi synthétique ou de synthèse.

Les désinfectants sont des agents antimicrobiens chimiques dont la toxicité est brutale et peu sélective vis à vis des cellules eucaryotes et procaryotes. Leur emploi est donc limité soit à un usage externe in vivo (antiseptiques) soit à une désinfection des surfaces inertes (désinfectants) (Duval J., 1989).

4. Choix de polymère antibactériens :

Pour acquérir une activité antibactérienne, je pense que le polymère choisis doit répondre aux conditions suivantes (répondre aux mêmes exigences d'un agent antibactérien):

- Large spectre d'activité et action durable,
- Inactive en présence de l'eau,
- Les facteurs environnementaux sont pris en considération (de temps de contact, pH, température, force ionique et les conditions hydrodynamiques,
- Action non corrosive,
- Actif à faible concentration,
- Facilement récupérable,
- Ne présente aucun danger, aux concentrations d'utilisation, pour le métabolisme humain,
- Être peu coûteux.

Pour certains polymères type calixaréniques la première étude faite par Maxime Mourer⁹³ permet de confirmer qu'une variation de la balance hydrophile / lipophilie

⁹¹Simonsen J, Jacobsen R, Rowell R: Wood-fiber reinforcement of styrene-maleic anhydride copolymers. *J. App. Polym. Sci.*, 68, 1567-1573, (1998).

⁹²Cook D.F et Chiu C-C: Predicting the internal bond strength of particleboard, utilizing a radial basis function neural network. *Eng. Applic. Artif. Intell.*, 10(2), 171-177, (1997).

⁹³Maxime Mourer, Habilitation à Diriger les Recherches, Développement de Plateformes Calixaréniques à Propriétés Antibactériennes. Chimie organique. Université de Lorraine (Nancy), 2019.p78.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



grâce à diverses fonctions greffées sur la calixarène permet d'en modifier l'activité in-vitro. En effet le conformère 1,3-alt avec le caractère ionique le moins marqué de par l'alternance guanidiniums / tertio butyles sur chaque couronne calixaréniques, semble être le meilleur compromis pour une bonne activité et une faible toxicité.

5. Mode d'action polymère antibactériens :

L'activité antibactérienne des antibiotiques s'exercent à travers cinq modalités, en fonction des molécules ⁹⁴ :

- Inhibition de la synthèse de la paroi bactérienne ;
- Inhibition de la synthèse protéique ;
- Inhibition de la synthèse des acides nucléiques (ADN, ARN) ;
- Modification de la perméabilité des membranes ;
- Inhibition de voies métaboliques particulières.

6. Facteurs liés aux micro-organismes⁹⁵

Une étude a montré en 1992 que plus la concentration bactérienne était importante dans un milieu, plus le nombre de bactéries adhérees augmentait sur une surface jusqu'à la recouvrir totalement⁹⁶.

De plus, certaines cellules colonisatrices, une fois adhérees sur une surface peuvent faciliter l'adhésion d'autres micro-organismes. Ce phénomène a été découvert dans les secteurs de l'agro-alimentaire⁹⁷ et biomédical⁹⁸.

En outre, l'adhésion de bactéries sur une surface dépend de leur composition biochimique ainsi que des propriétés physico-chimiques de leur paroi. Les parois membranaires diffèrent selon qu'une bactérie soit à Gram positif ou à Gram négatif (**Annexe I**). De plus, celles-ci évoluent selon l'étape de croissance et l'état physiologique de la bactérie⁹⁹. Ainsi, en 2005, une étude¹⁰⁰ a établi l'influence de la phase de croissance d'une souche *Escherichia Coli* K12 (phase exponentielle / phase stationnaire) sur la densité de macromolécules adhérees sur une surface de quartz. Une densité maximale d'adhésion a été

⁹⁴ L.M. Prescott, J. Harley; Microbiologie *Biologie* moléculaire Manuels d'enseignement Ed Bruxelles De Boeck, (2013).

⁹⁵ Jérôme Lafarge ; Greffage de copolymères antibactériens sur des surfaces PVC par chimie Click ; INSA de Rouen, (2012). Thèse de doctorat. NNT : 2012ISAM0019

⁹⁶ Piette J.P.G., Idziak E.S., Applied and Environmental Microbiology (1992), 58, 9, 2783-2791.

⁹⁷ Trachoo N., Brooks J.D., Pakistan Journal of Biological Sciences (2005), 8, 4, 599–605.

⁹⁸ El-Azizi M, Khardori N. Factors influencing adherence of *Candida* spp to host tissues and plastic surfaces. Indian J Exp Biol (1999);37: 941–951.

⁹⁹ Palmer J.S., Flint S.H., Brooks J., Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology (2007), 34, 577–588.

¹⁰⁰ Walker S.L., Redman J.A., Elimelech M., Role of Cell Surface Lipopolysaccharides in *Escherichia coli* K12 adhesion and transport Langmuir (2004), 20, 18, 7736-7746.



observée lorsque les bactéries étaient dans un état de phase stationnaire. Ce phénomène est attribué à la forte hétérogénéité des charges membranaires durant cette phase, entraînant ainsi une diminution globale de la répulsion électrostatique avec le support.

7. Colonisation bactérienne

Est composée de deux phases : une phase réversible ou adsorption et une phase irréversible qui correspond à l'adhésion. La distinction entre les deux phases vient du fait que l'adsorption est caractérisée par des forces de liaisons plus faibles que celles concernant la phase irréversible¹⁰¹. La **figure I** résume les différentes forces intervenant pendant les deux phases¹⁰².

L'adsorption réversible est essentiellement gouvernée par des forces physiques. Les propriétés physico-chimiques de surface de la bactérie jouent un rôle prépondérant durant cette phase. L'équilibre qui s'établit entre les différentes forces (forces électrostatiques, forces de Van Der Waal) permet d'immobiliser les bactéries près de la surface¹⁰³. A ce stade, les bactéries ne sont pas suffisamment attachées à la surface pour résister à un courant d'eau.

La phase d'adhésion irréversible est caractérisée par la production de fibrilles de polysaccharides. Au cours de cette étape, la barrière électrostatique est franchie par l'établissement de ponts polymère (fibrilles) entre les bactéries et la surface⁹¹. Les forces impliquées sont désormais des forces à courte distance (interactions dipolaires et liaisons hydrophobes). Fletcher¹⁰⁴ a observé un attachement plus important des bactéries sur les surfaces hydrophobes. A ce stade du fouling, on a une couche primaire de bactéries. Cette étape de colonisation bactérienne commence environ une heure après l'immersion de la surface.

¹⁰¹ W.G. Characklis, Microbial fouling. Dans "Biofilm". W.G. Ch, K.C. Marshall. Ed. Wiley, New York. 523-584, (1990).

¹⁰² D. Haras, deteriorations of materials: From analysis of the phenomenon to prevention strategies, Matériaux & Techniques, 93, 27-41,(2005).

¹⁰³ K C. Marshall, R. Stout, R. Mitchell, Mechanism of the initial events in the sorption of marine bacteria to surface J. Gen. Microbial, 68, 337-348, (1971).

¹⁰⁴ M. Fletcher, G.I. Loeb, Influence of substratum characteristics on the attachment of a marine pseudomonad to solid surfaces. Appl. Environ. Microbial, 37, 67-72, (1979).

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



Figure I: Forces impliquées dans l'adhésion bactérienne¹⁰⁵

L'adhésion est donc l'étape clé de la contamination des matériaux. Comme mentionné précédemment, la bio-adhésion est le résultat d'interactions physico-chimiques non covalentes entre les macromolécules présentes à la surface des cellules microbiennes et le support récepteur. Ces interactions non covalentes comprennent les interactions électrostatiques (EL),

van der Waal (LW), Lewis acide-base (électron-donneur/électron-accepteur) (AB) ainsi que les interactions liées aux mouvements brownien (BR)¹⁰⁶ (Van Oss et al, 1988).

C.5. Model d'adhésion polymère-bactérie

Du point de vue physico-chimique, l'adhérence bactérienne aux polymères peut être considérée comme l'adhérence d'une particule sur une surface pleine dans un environnement liquide.¹⁰⁷ Différents modèles sont valables pour décrire l'adhérence bactérienne.¹⁰⁸

Il y a deux modèles décrivant l'adhérence bactérienne dans le cas des interactions non spécifiques:

- 1) Modèle thermodynamique est basée sur les tensions superficielles.
- 2) Théorie de DLVO (Derjaguin, London, Verway and Overbeek), la théorie explique à longue portée les forces de Van der Waal où des interactions électrostatiques additionnelles sont considérées.¹⁰⁹

¹⁰⁵ J. Wingender, T.R. Neu, H.C. Flemming, What are bacterial extracellular Polymeric substances. Dans "Microbial extracellular polymeric substances". J. Wingender, T.R. Neu, H.C. Flemming. Ed. Springer, Berlin. 1-19, (1990).

¹⁰⁶ Van Oss, C. J.; Good, R. J.; Chaudhury, M. K.; Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles; . *Langmuir* (1988), 4, 4, 884-891.

¹⁰⁷ - Savage, D.C. and M. Fletcher (Editors), *Bacterial adhesion*. Plenum Press, London. (1985);

- Characklis, W.G. and K.C. Marshall (Editors), *Biofilms*. Wiley-Interscience, New York, (1990) pp 816. ;

- Marshall, K.C., The importance of studying microbial cell surfaces. In: N. Mozes, P.S. Handley, H.J. Busscher and P.G. Rouxhet (Editors). *Microbial Cell Surface Analysis: Structural and Physicochemical Methods*. VCH Publishers, New York, (1991) pp. 3-19.

¹⁰⁸ - Filip, Z. and T. Hattori, Utilization of substrates and transformation of substrata. In: K.C. Marshall (Editor) *Microbial Adhesion and Aggregation*. Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, pp. 251-288., (1984);

-Rouxhet, P.G. and N. Mozes, The micro-environment of immobilized cells: critical assessment of the influence of surfaces and local concentrations. In: J.A.M. de Bont, J. Visser, B. Mattiasson and J. Tramper (Editors). *Proc. Int. Symp. On Physiology and Immobilized Cells*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1990) pp. 343-354

-Mozes, N. and P.G. Rouxhet, Effects of the microenvironment on metabolic activity of immobilized yeast cells. *Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent*, 56, (1991) 1761-1768.

-Mozes, N. and P.G. Rouxhet, Influence of surfaces on microbial activity. In: L.F. Melo, T.R. Bott, M. Fletcher and B. Capdeville (Editors). *Biofilms Science and technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1992) pp. 125-136.

¹⁰⁹ -Rutter, P.R. and B. Vincent, The adhesion of micro-organisms to surfaces: physico-chemical aspects. In: R.C.W.

Berkeley, J.M. Lynch, J. Melling, P.R. Rutter and B. Vincent (Editors). *Microbial Adhesion to Surfaces*. Ellis Horwood Ltd, Chichester, (1980) pp. 79-92.-Rijnaarts, H.H.M., W. Norde, E.J. Bouwer, J. Lyklema and A.J.B. Zehnder, Reversibility and mechanism of bacterial adhesion. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, (1995), 4, 5-22.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



1) Modèle des tensions superficielles :

L'adhérence est contrôlée par un changement de l'enthalpie libre de l'adhérence (ΔG). Si des interactions électrostatiques sont négligées, l'adhérence est thermodynamiquement favorisée si l'enthalpie libre de l'adhérence devient négative. Avec des bactéries, ΔG dépend des tensions interfaciales entre le solide et les bactéries (équation 8).¹¹⁰

$$\Delta G = \gamma_{SB} - \gamma_{SL} - \gamma_{BL} \quad \text{Équation 8}$$

Il y a trois approches pour calculer les tensions superficielles: à savoir, "équation d'état" approchée, "moyen géométrique"^{111,112,113,114} et par "moyen harmonique".^{115, 116} Dans l'approche "d'équation d'état", des tensions interfaciales sont déterminées par les tensions superficielles des médias simples.

Dans "le moyen géométrique" et "le moyen harmonique", des tensions interfaciales sont calculées à partir des tensions superficielles et de leurs composants polaires et dispersés. Surtout, les approches des "moyens harmoniques" conviennent pour décrire des interfaces constituées par les surfaces hydrophiles. Absolom¹¹⁷ et Neumann¹¹⁸ ont employé "l'équation d'état" pour calculer le comportement d'adhérence des bactéries. Ils pourraient distinguer trois cas qui dépendent de la magnitude individuelle de la tension superficielle:

a) La tension superficielle du liquide est plus grande que la tension superficielle des bactéries

→ Augmentation d'adhérence bactériale avec l'augmentation de la tension superficielle de la matière biologique.

b) La tension superficielle du liquide est inférieure à la tension superficielle des bactéries

→ Diminutions d'adhérence bactériale avec l'augmentation de la tension superficielle de la matière biologique.

c) La tension superficielle du liquide est égale à la tension superficielle des bactéries

→ L'adhérence de bactériale est indépendante de la tension superficielle de la bactérie.

¹¹⁰ Gerson, D. F.; Scheer, D. Biochim. Biophys. Ed Acta ; (1980), 602, 505.

¹¹¹ Fowkes, F. M.: Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. J. Phys. Chem. (1962) 66: 382.

¹¹² Owens, D. K.; Wendt, R. C.: Estimation of the surface free energy of polymers. J. Appl. Polym. Sci. (1969) 13: 1741.

¹¹³ Kaelble, D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. The Journal of Adhesion, (1970). 2(2), 66–81. <https://doi.org/10.1080/>

¹¹⁴ S. Wu, Interfacial and surface tensions of polymers, J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem. C10, 1–73 (1974).

¹¹⁵ Wu, S.: Calculation of interfacial tension in polymer systems. J. Polym. Sci. Part C (1971) 34: 19–30.

¹¹⁶ Souheng Wu, Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion; J of adhesion ; (1973), 5(1), 39.

¹¹⁷ Absolom, D. R.; Neumann, A. W.; Zingg, W.; van Oss, C. J. Thermodynamic studies of cellular adhesion. Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Org., (1979), XXV, 152.

¹¹⁸ Neumann, A. W.; Absolom, D. R.; van Oss, C. J.; Zingg, W. Cell Biophysics, 1, 79 (1979),

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



Sur la base de ces résultats, beaucoup d'auteurs ont étudié la corrélation entre l'adhérence et la tension superficielle de la matière biologique. Dans la plupart des études, des mesures d'angle de contact ont été prises afin de calculer les tensions superficielles^{119,120,121,122} dans d'autres, on ne pourrait observer aucune corrélation.¹²³

2) Théorie de DLVO

Habituellement les microorganismes ont une charge extérieure négative nette¹²⁴. Des interactions électrostatiques doivent être discutées si la surface de la matière est également chargée, par exemple, par formation d'une double couche électrique ou par une charge extérieure possible du polymère elle-même. Dans ce cas, la théorie de DLVO de la stabilisation colloïdale^{125,126} peut être appliquée. Cette théorie s'est développée pour décrire le comportement des colloïdes en présence des électrolytes, postulat que toute l'interaction est la somme d'interactions de Van Der Waal et d'interactions électrostatiques. Dans cette approche, l'interaction est décrite en fonction de la distance de séparation. Selon la concentration en électrolyte du milieu liquide, il y a deux minimum dans l'énergie libre totale (c. à. d) distances spécifiques où la bactérie est en position stable). Le minimum secondaire est situé à une plus longue gamme, typiquement à une distance de 5-8 micromètres, alors que le minimum primaire est à une gamme beaucoup plus courte. Les forces à courte portée, dominant dans le minimum primaire, deviennent efficaces seulement quand la bactérie peut surmonter le mur d'énergie entre le minimum secondaire et primaire.

Bactéries capturées dans le minimum secondaire (dominé par les forces à longue portée) montre une adhérence réversible¹²⁷. La stabilité des minimums influence l'adhérence bactérienne. La théorie de DLVO peut être appliquée pour une description qualitative d'adhérence bactérienne aux matières biologiques in vitro; les calculs quantitatifs sont difficile due aux problèmes en obtenant les paramètres nécessaires dans la pratique^{128,129,130}.

¹¹⁹ Ferreirós, C. M.; Carballo, J.; Criado, M. T.; Sáinz, V.; del Río, M. C. FEMS Microbiol. Lett., (1989), 35, 89

¹²⁰ Reid, G.; Hawthorn, L.-A.; Eisen, A.; Beg, H. S. Coll. Surf., (1989), 42, 299.3

¹²¹ Mueller, R. F.; Characklis, W. G.; Jones, W. L.; Sears, J. T. Biotechnol. Bioeng., (1992), 39, 1161.

¹²² Harkes, G.; Feijen, J.; Dankert, J. Biomaterials, (1991), 12, 853.

¹²³ Carballo, J.; Ferreirós, C. M.; Criado, M. T. J. Biomater. Appl., (1992), 7, 130.

¹²⁴ A P. Annachhatre et R. Bhamidimarri, Microbial attachment and growth in fixed-film reactors: Process startup considerations ; 10(1):69-91 (1992)

¹²⁵ Derjaguin, B. V.; Landau, L. T. Acta Phys. Chim. USSR, (1941), 14, 633

¹²⁶ Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G. Theory of Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier: Amsterdam, (1984).

¹²⁷ Van Loosdrecht, M. C. M.; Zehnder, A. J. B. Experientia; (1990); 46, 817.

¹²⁸ Dankert, J.; Hogt, A. H.; Feijen, J. CRC Critical Rev. BIOCOMPATIBILITY; (1986); 2, 219.

¹²⁹ Rutter, P. R.; Vincent, B. Microbial Adhesion to Surfaces, Berkeley, R. C. W.; Lynch, J. M.; Melling, J.; Rutter, P. R.; Vincent, B.; Eds Ellis Horwood Lt.: Chichester ; (1980); p. 79.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



Par conséquent, dans la plupart des cas seulement l'influence de la charge extérieure de la surface sur l'adhérence bactérienne a été étudiée. Dans quelques études une corrélation entre l'adhérence bactérienne et la charge extérieure pourrait être trouvée (**Tableau 1**)^{131,132}.

3) Facteurs modifiants l'adhésion microbienne :

Comme nous l'avons précédemment décrit, la bio adhésion est dépendante de l'énergie d'interaction entre les corps en présence i.e. micro-organismes, substrat récepteur et fluide environnant. Ainsi, tous les paramètres susceptibles de modifier ces interactions peuvent potentiellement influencer l'adhésion microbienne sur un support solide en milieu aqueux.

C.6. Caractéristiques des cellules bactériennes

L'architecture et la nature des groupements chimiques présents à la surface des cellules microbiennes sont à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques de surface¹³³.

La charge de surface des bactéries, généralement liée aux groupements ionisés (phosphates, carboxyliques, sulfates, amines) des macromolécules présentes à la surface des bactéries¹³⁴. A quelques exceptions près¹³⁵, les bactéries sont généralement chargées négativement au pH physiologique.

De plus, il semblerait que la capacité d'adhésion des micro-organismes aux surfaces soit dépendante de leur capacité à synthétiser des polymères extracellulaires¹³⁶.

Cette caractéristique est d'autant plus importante que les cellules sont soumises à un flux hydrodynamique¹³⁷.

C.7. Caractéristiques des agents d'adhésion

1) Caractéristiques des fluides environnants

Comme décrit précédemment, la force ionique du fluide environnant influence le comportement adhésif des cellules bactériennes aux surfaces inertes¹³⁸. Ainsi,

¹³⁰Tadros, Th. F. Microbial Adhesion to Surfaces, Berkeley, R.C.W.; Lynch, J. M.; Melling, J.; Rutter, P. R.; Vincent, B., Eds Ellis Horwood Lt.: Chichester; (1980); p 93

¹³¹Uyen, H M W; van der Mei, H.C; Weerkamp, A.H; Busscher, H. J. *Biomater. Art. Cells Art. Org.*, (1989), 17, 385.

¹³²Hattori, R; Hattori, T. J. *Gen. Appl. Microbiol.*, (1985), 31, 147.

¹³³Van der Mei et al. 1988 ; Hancock, 1991 ; Reid et al, 1999.

¹³⁴Rijnaarts, H.H.M., W. Norde, E.J. Bouwer, J. Lyklema and A.J.B. Zehnder, Reversibility and mechanism of bacterial adhesion. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, (1995) 4, 5–22.

¹³⁵Jucker et al. ; Adhesion of the Positively Charged Bacterium *Stenotrophomonas*; *Journal of bacteriology* (1996) 178, p. 5472–5479.

¹³⁶Mafu, A.A., Roy, D., Goulet, J. and Magny, P. Attachment of *Listeria monocytogenes* to stainless steel, glass, polypropylene, and rubber surfaces after short contact times. *Journal of Food Protection*, (1990) 53, 742±746. Sasahara et Zottola, (1993).

¹³⁷Sasahara, K.C. and Zottola, E.A. Biofilm formation by *Listeria monocytogenes* utilizes a primary colonizing microorganism in flowing systems. *Journal of Food Protection* (1993) 56, 1022±1028. - Vacheethasane et al, (1998).

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



une concentration importante d'électrolytes ou la présence de contre-ions polyvalents induira une diminution des interactions électrostatiques et donc l'adhésion bactérienne sera modifiée¹³⁹.

2) Présence de matières interférentes

Dans l'environnement naturel des cellules microbiennes, des matières interférentes tels que des protéines, des résidus de produits de nettoyage, vont pouvoir s'adsorber aux interfaces solide/liquide et ainsi influencer le comportement bio adhésif des micro-organismes en modifiant les propriétés physico-chimiques de surface des supports solides¹⁴⁰. Les interactions responsables de la bio adhésion ne se feront alors plus entre les micro-organismes et le support solide mais entre les bactéries et les molécules adsorbées.

Ainsi, en modifiant les caractéristiques physico-chimiques de surface des matériaux¹⁴¹ peut diminuer l'adhésion des micro-organismes aux surfaces réceptrices.

3) Les polymères antibactériens:

Toutes les eaux, indépendamment de source, sont susceptibles de contenir quelques micro-organismes. Des micro-organismes sont trop petits pour être vus sans microscope, et incluent des virus, des bactéries et des protozoaires. Quelques types de bactéries causent des maladies et certains donnent le goût, l'odeur, ou la turbidité indésirable à l'eau.

Les polymères antimicrobiens agissent sur des surfaces des cellules microbiennes, peuvent montrer leur activité antimicrobienne seulement à un contact avec les cellules microbiennes sans permutation dans les cellules comme le montre **(Figure II)**; Si un agent insoluble a une activité antimicrobienne, un tel agent sera un désinfectant plus approprié pour des liquides parce qu'il n'y a aucun problème de la toxicité résiduelle de l'agent. Si oui, de tels agents ne peuvent pas perdre leur activité d'insolubilisations.

De ce point de vue, beaucoup de chercheurs ont déjà examiné quelques agents et ont trouvé des agents insolubles avec les activités antimicrobiennes^{142, 143},

¹³⁸ Van Loosdrecht, M.C.M., W. Norde and A.J.B. Zehnder, Bacterial adhesion: a physicochemical approach. Microb. Ecol. 17(1989). 1–15.

¹³⁹ Piette, G.J-P, and Idziak, E.S. A model study of factors involved in adhesion of *Pseudomonas fluorescens* to meat. Appl. Envir. Microbiol 58, (1992) 2783-2791.

¹⁴⁰ Van Oss, Forces interfaciales en milieux aqueux ; Ed Masson ; (1996).

¹⁴² Fina, L. R., N. Hassouna, G. L. Horacek, J. P. Lambert, and J. L. Lambert. 1982. Viricidal capability of resin-triiodide demand-type disinfectant. Appl. Environ. Microbiol. 44:1370

¹⁴³ Fletcher, M.M., J. Latham, J.M. Lynch, and P.R. Rutter. 1980. The characteristics of interfaces and their role in microbial attachment, p.67-78. In R.C.W. Berkeley, J. Lynch, J. Melling, P.R. Rutter, and B. Vincent (ed.), Microbial adhesion to surfaces. Ellis Horwood, Ltd., Chichester, England.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



3.1 Polymères phénoliques antibactériens :

Certains composés phénoliques sont des bactéricides,^{144,145} résines avec des dérivés de phénol contenant un, deux, ou trois groupes hydroxyles ont été également rapportées aux activités antibactériennes dues aux groupes d'hydroxyle dans les résines phénoliques¹⁴⁶. Les polymères sont censés être adsorbés sur les surfaces négativement chargées de cellules par l'interaction électrostatique, suivie de la diffusion de la longue chaîne alkylique par le mur des cellules. Ceci a comme conséquence un affaiblissement de la membrane cytoplasmique, menant à une fuite de contenu cytoplasmique et à la mort certaine de la cellule¹⁴⁷.

Dans ce travail, nous voulons synthétiser des résines insolubles dans l'eau à partir des polymères phénoliques (PF) et étudier l'activité antimicrobienne de tels résines phénoliques et leurs dérivés. Vu que les produits chimiques basés sur le phénol, sont parmi les désinfectants plus communs pour les surfaces environnementales.

C.8. Classification de principes actifs antimicrobiens.

Comme indiqué précédemment, ces agents antimicrobiens peuvent être classés en deux groupes i.e. les produits potentiellement létaux et ceux non létaux, mais inhibiteurs de croissance¹⁴⁸.

Le premier groupe se divise lui-même en deux catégories :

- ◆ Les composés chimiquement très réactifs tels que l'eau oxygénée, les halogénés, les acides et bases fortes, les aldéhydes, se caractérisant par une action brutale, rapide, temporaire et souvent non spécifique.

- ◆ Des composés chimiquement stables à action plus spécifique, ce groupe comprend entre autres les ammoniums quaternaires, les dérivés phénoliques, la Chlorhexidine et ses dérivés.

Les produits non létaux mais seulement inhibiteurs de croissance comprennent essentiellement les métaux (mercuriels, dérivés du cuivre, du zinc, de l'argent...) et les colorants.

C.9. Matériaux à effet létaux non spécifiques

¹⁴⁴Denyer, S. P.; Stewart, G. S. A. *Intl. Biode. Biodeg.*; (1998) ; 41, 261

¹⁴⁵ Denyer, S. P. *Intl. Biode. Biodeg.* ; (1995); 227

¹⁴⁶ Nonaka, T.; Uemura, Y.; Ohse, K.; Jyono, K.; Kurihara, S. *J. Appl. Polym. Sci.* (1997); 66, 1621.

¹⁴⁷Bull. Korean chem. Young-Sik Lee Poly (styrene-co-4-vinylbenzyl chloride) Conjugated with 3- (Dimethylamino) phenol: Synthesis and Antibacterial Activity; (2002) , vol .23, No.12.

¹⁴⁸Crémieux A et Freney J., Bases fondamentales de l'action antimicrobienne des antiseptiques et désinfectants dans l'antisepsie et désinfection, Fleurette. J, Freney et Reverdy ME, Edition ESKA, France, (1995) PP : 23- 37.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



1. Substances oxydantes:

Les substances à pouvoir oxydant (eau de javel, chlorure de chaux), les peroxydes (eau oxygénée, ozone), les sels fortement oxygénés comme les permanganates, perborates, chlorates, bromates, etc., modifient le potentiel d'oxydoréduction d'une manière défavorable et finissent par oxyder une partie vitale de la cellule microbienne, ce qui la tue comme la chaleur à sec en présence d'oxygène.

Agents oxydants

- Les principaux agents oxydants sont : O_3 , H_2O_2 et $CH_3-CO-O-OH$.
- Mode d'action est basé sur la libération d'oxygène entraînant l'oxydation des systèmes enzymatique. Ainsi, les agents oxydants tel que l'acide per-acétique, agissent sur les lipides, les liaisons sulfurées, les acides nucléiques et les systèmes enzymatiques¹⁴⁹. Ils entraînent une désorganisation de la membrane cellulaire¹⁵⁰.

Ces composés oxydant ont l'avantage de présenter un large spectre d'activité, une absence de résidus finaux, un faible pouvoir corrosif au corrosif aux concentrations d'usage et ils sont facilement éliminables par rinçage. Ils sont cependant toxiques aux fortes concentrations et instables pendant leur stockage.

2. Halogènes et dérivés :

L'hypochlorite de sodium, L'un des composés les plus couramment utilisés comme désinfectant en milieu industriel, hospitalier, domestique ainsi que les collectivités. Il possède une puissante activité désodorisante ainsi qu'un large spectre d'activité sur les micro-organismes¹⁵¹. Son activité bactéricide est liée à la libération de l'acide hypochloreux (HOCl) lors de sa dissociation dans l'eau. Cet agent antimicrobien pénètre facilement à travers les parois et les membranes de cellules microbiennes. Il agit par un mécanisme rapide d'oxydation générale entraînant la dénaturation des protéines¹⁵⁰. En conséquence, l'arrêt des réactions du métabolisme conduit à la mort cellulaire.

L'un des principaux inconvénients des solutions d'hypochlorite de sodium est leur rapide dégradation sous l'action de la chaleur et de la lumière.

¹⁴⁹ Bartoli, M. and Dusseau, J.Y. Oxydants. In Fleurette, J., Fresney, J. and Reverdy, M.E., Eds., Antiseptie et désinfection, (1995) Editions Eska, Paris, 305-314.

¹⁵⁰ Maris P. Modes of action of disinfectants. In : Désinfectants : actions and applications, McDaniel H.A., ed., Revue Scientifique et Technique de l'Office International d'Epizootics, 14(1995), pp 47-55.

¹⁵¹ Trueman J.R. The Halogens. In: Inhibition and Destruction of the Microbial Cell. Hugo W.B. Ed Academic press, London, (1971). Pp 137-183.



3. Acides et bases

L'efficacité de ces composés est liée aux concentrations en ions H^+ et OH^- . Les ions H^+ agissent sur les liaisons aminoacides des acides nucléiques, modifiant le pH cytoplasmique et précipitant les protéines. Les ions OH^- , en saponifiant les lipides membranaires, entraînent la destruction de ces structures¹⁵⁰.

4. Les Alcools et les Aldéhydes :

Ont également, à des degrés variables, la propriété de coaguler les protéines. C'est ainsi que l'alcool éthylique et le formol (aldéhyde formique) sont des désinfectants énergiques dont l'action est basée sur la coagulation des protéines. Les divers alcools sont dans les règles inactives à très haute concentration. Ils agissent alors simplement en extrayant l'eau des bactéries. Comme la coagulation des protéines ne se fait pas sans eau, l'alcool ne peut agir comme désinfectant que s'il est assez dilué.¹⁵²

➤ Alcools et dérivés

L'éthanol, l'isopropanol et le n-propanol sont les alcools les plus couramment utilisés, particulièrement en Europe. Leur activité antimicrobienne est rapide et à large spectre incluant notamment les formes végétatives des bactéries (dont les mycobactéries), les virus et les moisissures. Bien qu'ils puissent inhiber leur sporulation et leur germination, ils ne sont pas létaux pour les spores bactériennes¹⁵³. Ils sont généralement plus actifs sur les bactéries à Gram négatif que sur celles à Gram positif¹⁵⁴.

Leur mécanisme d'action est encore mal connu mais leur efficacité bactéricide est favorisée en présence d'eau¹⁵⁵. Ces agents antimicrobiens perturbent le métabolisme bactérien en induisant des lésions au niveau de la membrane et par dénaturation des protéines. Leur activité est optimale pour une concentration en alcool comprise entre 60 et 90%. Ils sont souvent utilisés en synergie avec d'autres désinfectants, et en particulier avec la Chlorhexidine.

¹⁵²TR Neu, KC Marshall; J. Bio Mater. Appl., 5 (1990), p. 107

¹⁵³McDonnell G. and Russell A.D. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action and Resistance. Clinical Microbiology Reviews, 12, (1999). Pp 147-179.

¹⁵⁴Crémieux A. et Freney J. Bases fondamentales de l'action antimicrobienne des antiseptiques et des désinfectants : les mécanismes d'action antimicrobienne. Dans : Antisepsie et désinfection, Fleurette J., Freney J. et Reverdy M.E., Ed., Editions ESKA, (1995). Pp 23-37.

¹⁵⁵Hamilton W.A. Membrane Active Antibacterial Compounds. In: Inhibition and Destruction of the Microbial Cell. Hugo W.B. ed Academic press, London, (1971). Pp 77-93.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques

➤ Dérivé d'aldéhydes:

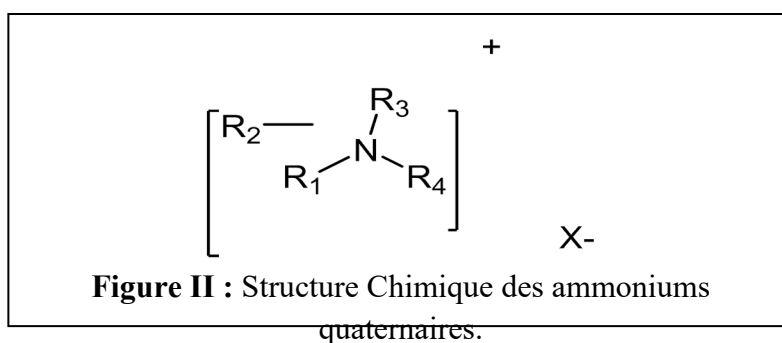
Le glu-tar-aldéhyde est l'aldéhyde le plus couramment employé, en milieu hospitalier pour des opérations de désinfection à basse température pour la stérilisation des endoscopes et du matériel chirurgical¹⁵³. Cette molécule antimicrobienne est active sur les formes végétatives et sporulées des bactéries ainsi que sur les virus. C'est un puissant agent réducteur qui réagit de manière irréversible avec les groupements aminés (R-NH₂) des protéines cellulaires; il dénature également les acides nucléiques par alkylation. Son activité est optimale à pH alcalin¹⁵³. Il est à noter que la présence de matières organiques diminue son efficacité bactéricide.

Les aldéhydes ont l'avantage de présenter un large spectre d'activité et d'être peu corrosifs; leurs points faibles résident dans leur forte toxicité, leur action lente et difficulté d'élimination per rinçage.

C.10. Matériaux à effet L'étal Spécifiques:

1) Sels des dérivés d'ammonium quaternaire

La structure chimique générale des sels d'ammonium quaternaire est présentée sur la **Figure II** Les hydrogènes sont substitués par des groupements alkyls (R); l'anion (X) est généralement un atome de chlore ou de brome.



Les ammoniums quaternaires sont des composés bipolaires comportant un pôle hydrophobe et un pôle hydrophile chargé positivement permettant à la molécule de s'absorber aux surfaces inertes. Ce caractère amphiphile donne à ce type de molécules des propriétés détersives en plus de son activité bactéricide¹⁵⁶.

¹⁵⁶ Reverdy M.E. Les Ammonium Quaternaires. Dans : Antisepsie et désinfection, Fleurette J., Freney J. et Reverdy M.E., (1995a) Editions Eska, 174-198.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



L'efficacité bactéricide des ammoniums quaternaires est également dépendante du pH, leur maximum d'activité se situe à pH neutre et sont inactives aux $\text{pH} \leq 3.5$.

Leur faible toxicité, leur stabilité et leur caractère non corrosif en font des désinfectants de choix. Cependant, leur efficacité bactéricide est atténuée par la présence de matières organiques et par l'eau dure¹⁵⁷

La plupart des polymères cationiques portant des ammoniums quaternaires contiennent des structures aromatiques, hétérocycliques et sont le plus souvent issus de modifications du polystyrène (PS) ou de poly (vinylpyridine). Par exemple, Li et Shen¹⁵⁸ ont synthétisé un copolymère soluble de 4-vinylpyridine (4-VP), styrène et de divinylbenzène (DVB) qui est ensuite transformé en ammonium quaternaires par l'ajout de dérivés halogénés (bromure de benzyle, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$). Ces nouveaux polymères sont mis en contact avec des suspensions bactériennes d'E Coli mortes (chauffées à 70°C pendant 50 min) et les concentrations bactériennes résiduelles sont quantifiées par la mesure de la densité optique à 660 nm, supposent la capture des bactéries à la surface du polymère et confirment ce résultat par microscopie électronique à balayage (SEM) en montrant visuellement les bactéries présentes sur la surface du polymère. Sambhy et al¹⁵⁹ a conçu par exemple une série de polymères de type poly(4-vinylpyridine) (P4VP) copolymérisés par moitié avec du méthacrylate de méthyle (MMA). Cette publication décrit l'influence de la position d'une chaîne alkyle (apportant un caractère lipophile) par rapport aux charges positives de l'ammonium. Les résultats montrent que la séparation de la queue lipophile et de la charge positive entraîne à la fois une forte hausse de l'activité antibactérienne,

2) Biguanides et ses dérivés:

Cette famille est composée entre autres de la chlorhexidine et des poly hexaméthylènes biguanides (PHMB), polymères formés de groupes biguanides liés par des chaînes hexaméthylène. Ce sont des substances cationiques. La chlorhexidine (1,6 dichlorophényl diguano-hexane) est probablement l'un des biocides les plus utilisés dans les produits antiseptiques. L'activité antibactérienne des dérivés contenant des guanidines a suscité l'intérêt des chercheurs ces dernières années, notamment en solution par l'utilisation, par

¹⁵⁷ Merianos J. Quaternary Ammonium Antimicrobial Compounds. In: Disinfection, Sterilization and Preservation. Block S.S., ed., Lea and Febiger, (1991) 225-255.

¹⁵⁸ Li, G.; Sheng, J. J. Appl. Polym. Sci. 2000, 78, 676-684, "A study of pyridinium-type functional polymers. IV. Behavioral features of the antibacterial activity of insoluble pyridinium-type polymers".

¹⁵⁹ Sambhy, V.; Peterson, B. R.; Sen, A. Angew. "Antibacterial and Hemolytic Activities of Pyridinium Polymers as a Function of the Spatial Relationship between the Positive Charge and the Pendant Alkyl Tail" Chem. Int. Ed. (2008) 47, 1250-1254.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



exemple, de pyridylguanidines par Saïd M. et al.¹⁶⁰, mais également Mourer et al.¹⁶¹ Ont développés des calixarène guanidilés sur la partie haute aux propriétés antibactériennes démontrées. Cette activité antibactérienne a pu être transférée à l'état solide, en copolymérisant des monomères de guanidines comme décrit par Zhang Y. et al.¹⁶². Plus récemment, Wei et al.¹⁶³ Ont décrit la synthèse d'un copolymère de poly hexa méthylène guanidine (PHEG) hydro-chlorure et d'acrylonitrile (AN) possédant à la fois des propriétés mécaniques intéressantes et une bonne activité antibactérienne.

3) Dérivés phénoliques :

Ces antimicrobiens sont actifs sur les bactéries à Gram positif et à Gram négatif mais n'ont pas d'activité létale sur les spores. Ils agissent sur la membrane cellulaire et inactivent les enzymes cytoplasmiques par formation de complexes instables. Aux faibles concentrations, les constituants cellulaires sont libérés dans le milieu extérieur; aux fortes concentrations, il y a dénaturation des protéines et lyse de la membrane cellulaire¹⁵⁰. Leur efficacité est dépendante du pH et de la présence de matières organiques¹⁶⁴.

Ainsi, selon la molécule considérée, l'activité bactéricide peut affecter différents constituants cellulaires. De plus, et comme mentionné précédemment, l'efficacité des différentes molécules désinfectantes peut varier en fonction des micro-organismes i.e. En fonction de la structure et de la composition cellulaire ainsi qu'en fonction de la physiologie des cellules microbiennes.

Tableau 1 :¹⁶⁵ synthèse du mécanisme de l'action antibactérienne d'antiseptiques et de désinfectant/

Produit	Utilisation	Mode d'action	Cibles
Oxydants	Désinfections	Oxydation	Lipides, liaisons sulfurées, Acides nucléiques et systèmes enzymatiques
Halogènes et dérivées	Antisepsie	Oxydation générale	Protéines

¹⁶⁰Saïd, M.; Badshah, A.; Shah, N.; Khan, H.; Murtaza, G.; Vabre, B.; Zargarian, D.; Khan, "Antitumor, Antioxidant and Antimicrobial Studies of Substituted Pyridylguanidines" M. Molecules(2013), 18, 10378–10396.

¹⁶¹Mourer, M.; Duval, R. E.; Finance, C.; Regnouf-de-Vains, "Functional organisation and gain of activity: The case of the antibacterial tetra-para-guanidinoethyl-calix[4]arene" J.-B. Bioorg. Med. Chem. Lett(16), (2006), 2960–2963.

¹⁶²Zhang, Y.; Jiang, J.; Chen, Y "Synthesis and antimicrobial activity of polymeric guanidine and biguanidine salts". Polymer (1999), 40, 6189–6198.

¹⁶³ Wei, D.-F.; Zhou, R.-H.; Zhang, Y.-W.; Guan, Y.; Zheng, A.-N. J, "Acrylonitrile copolymers containing guanidine oligomer: Synthesis and use for the preparation of nonleaching antimicrobial acrylic fibers". Appl. Polym. Sci.(2013), 130, 419–425.

¹⁶⁴Fleurette J., Freney J. et Reverdy ME., Antisepsie et désinfection. Edition Eska, Paris, (1995) 639p.

¹⁶⁵Audrey Allion, environnement des bactéries et sensibilité au biocides thèse doctorat, (2004), p29

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



	Désinfection		
Acides	Désinfection	Précipitation des protéines par modification du pH.	Liaisons aminoacides des acides nucléiques,
Bases	Désinfection	Saponification des lipides Membranaires	Membranes cellulaires
Alcools	Antisepsie Désinfection	Dénaturation des protéines	Protéines
Aldéhydes	Désinfection	Agent réducteur	Protéines, ARN et ADN
Ammoniums quaternaires	Désinfection Antisepsie	Perméabilisations de la membrane cytoplasmique	Phospholipides membranaires
Biguanides	Antisepsie Désinfection	Modification de la perméabilité membranaire	Membranes bactériennes
Dérivés phénoliques	Antisepsie	Formation de complexes instables	Membrane cellulaire et enzymes cytoplasmiques

La mise au point de nouveaux matériaux possédant des propriétés antibactériennes est un sujet intéressant le monde médical et environnemental. Pour cela, les polymères commerciaux de Merrifield et de Wang-benzaldéhyde ont été modifiés par greffage de motifs calixaréniques poly cationiques antibactériens inspirés des travaux du laboratoire et désignés pour interagir avec la surface bactérienne chargée négativement.¹⁶⁶

D. Oligomères phénoliques linéaires para substitués, cycliques et ces dérivés d'esters :

Dans cette partie nous décrivons des généralités sur les oligomères phénoliques linéaires para substitués et cycliques ainsi que quelques esters dérivés de ses derniers.

D.1. Réaction de la polymérisation :

L'homme utilise les polymères naturels depuis des milliers d'années par exemple, il utilisait les produits du bois (lignine) comme matériaux de construction, les laines et les soies naturelles comme tissus, l'amidon comme nourriture.

Depuis plus d'un siècle, la synthèse des polymères synthétiques a connu un essor particulier. Plusieurs matériaux polymères synthétiques ont vu le jour suite à une demande grandissante dans divers domaines. Ces polymères ont démontré qu'ils pouvaient avoir des propriétés qui leur permettait, dans bien des cas, de rivaliser avec les métaux. par

¹⁶⁶Frédéric LEMÉE, composés poly ioniques contraints bioactifslibreset supports. Accès à de nouveaux matériaux antibactériens, thèse doctorat, (2015). P295.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



exemple, en 1999, la consommation mondiale de matériaux polymères a surpassé celle des métaux, avec près de 450 millions de mètres cubiques.¹⁶⁷

Définition:

Le polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive (motif simple) comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes¹⁶⁸. Les chaînes constituées d'un petit nombre d'unités monomères sont appelées oligomères, typiquement les degrés de polymérisation des oligomères varient de 2 à quelques dizaines.¹⁶⁹

D.2. Classification des réactions de polymérisation :^{170,171}

La transformation des monomères en macromolécules est appelée polymérisation, il existe deux méthodes principales de polymérisation : La polycondensation (polymérisation par étape) et la polymérisation en chaîne.

1) Polymérisation en chaîne ou par polyaddition : (Chain polymérisation):¹⁷²

La polymérisation par polyaddition est une réaction dans laquelle les molécules d'un monomère se soudent les unes aux autres en nombre très grand, sans aucune élimination, pour donner un polymère dont le poids moléculaire est un multiple entier de celui du composé initial (monomère)². Les réactions de polymérisation font intervenir les centres actifs (radicaux, anions, cation) présents en faibles concentrations (10^{-7} à 10^{-8} mol/l en polymérisation radicalaire). Ces centres actifs additionnent en un temps très court (généralement inférieure à une seconde) un grand nombre de molécules de monomère (10³ à 10⁵ molécules/ seconde)¹⁷³

2) Polycondensation : (Step Growth Polymerization)¹⁷⁴

Est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents, cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommées polycondensats qui s'effectue sur des composés polyfonctionnels. Elle conduit à la formation

¹⁶⁷ M.P. Steven, "Polymère Chemistry: An Introduction", 2^e éd, Oxford University Press, New York (1990).

¹⁶⁸ J.P. Mercier, E. Maréchal, Traité des matériaux, Chimie des polymères : Synthèse, Réactions, Dégradation. Diffusion Lavoisier Tec & Doc. (1992).

¹⁶⁹ Michel Fontille ; Yves Gnanou ; Chimie et physico-chimie des polymères, 1^{er} Edition, (2002) page 4.

¹⁷⁰ Wallace H. Carothers; studies on polymerization and ring formation. i. an introduction to the general theory of condensation polymers; *J. Am. Chem. Soc.* 1929 51:2548-2559, (1929).

¹⁷¹ Geneviève M.L Dumas ; Roger I. Ben -Aim; L'indispensable en polymères ; 1^{er} édition (2008) pages 11-13

¹⁷² R.Detter. G.Froyer. Introduction aux matériaux polymères, Lavoisier TEC &DOC, paris (1997) pp 48, 75.

¹⁷³ G.Champetier, L.Monnerie « Introduction à la chimie macromoléculaire », p 19,75,76, Ed Masson et Cie, (1969).

¹⁷⁴ C. Decker , *Progress in Polymer Science.*, 21, 593,(1996).

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



de longues chaînes qui se construisent par l'intermédiaire de réaction de condensation entre les groupements fonctionnels des monomères et ceux des molécules de polymères en formation par une série de réaction de condensation successives, la macromolécule s'édifie progressivement. De nombreuses macromolécules s'obtiennent par une réaction de polycondensation, des molécules assez simples se lient les unes aux autres en éliminant des molécules d'eau^{175,176}. La distinction entre polycondensation et polyaddition a été introduite par [Wallace Hume Carothers](#) en 1929^{177,178}

D.3. Polymères synthétiques¹⁷⁹

Les polymères synthétiques: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs. Les polymères synthétiques sont à la base des matériaux plastiques qui sont de plus en plus utilisés, et ce dans un nombre toujours croissant d'applications. Il existe une grande variété de polymères synthétiques et de nombreuses façons de les associer, chaque plastique répondant à des besoins spécifiques en termes de caractéristiques physiques, mécaniques ou même électriques.

Trois grandes catégories de polymères sont utilisées pour élaborer des composites :

- les matériaux polymères réticulés dits thermodurcissables (époxy, polyuréthane, colles phénoliques) et la notion qui liée au fait que le mélange initial de monomère sous l'action de la température réagit ce qui entraîne sa gélification et éventuellement sa vitrification¹⁸⁰
- Les thermoplastiques qui contrairement aux précédents ont la capacité d'être moulés, mis en forme une fois leur température suffisamment élevée (PP, PE, PVC).
- les élastomères: ce sont des polymères ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible important).¹⁸¹

D.4. Polymères phénoliques :

La science et la technologie des polymères se sont énormément développées au cours des dernières décennies, et la production de polymères et de produits plastiques a augmenté à un rythme remarquable. À la fin de 2000, près de 200 millions de tonnes de matières

¹⁷⁵ G.B.Bachmann et Coll. Jour Org .Chem (1977), pp 12,1080.

¹⁷⁶ V. Potapovet, S. Tatarinchic. Chimie organique, édition Mir (1981), pp 16,163-167

¹⁷⁷ W.H. Carothers, « Studies on Polymerization and Ring Formation », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 51,(1929), p. 2548

¹⁷⁸ Paul J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953, p. 39 (ISBN 0-8014-0134-8)

¹⁷⁹ G. Philippe. Polymères et composites, IUT Annecy. Spécialité MCPC (2011).

¹⁸⁰ Radouane Sellak, Elaboration d'une résine thermodurcissable conductrice, thèse doctorat université de Maine, (2013)

¹⁸¹ G.W. Ehrenstein et F. Montagne, Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications, Hermès, Paris (2000)

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



plastiques étaient produites chaque année. Dans le monde (environ 2% du bois utilisé et près de 5% de l'huile récoltée) pour répondre aux besoins toujours croissants de l'âge plastique; dans le monde industrialisé, les matières plastiques sont utilisées à un taux de près de 100 kg par personne et par an. Matières plastiques avec plus de 250 billion de dollars par an contribuent environ 4% du produit intérieur brut aux États-Unis. Les plastiques n'ont pas d'équivalent dans les autres matériaux en termes de poids, de facilité de fabrication, utilisation efficace et économie.¹⁸²

1) Introduction :¹⁸³

Les résines phénoliques comprennent une grande famille d'oligomères et les polymères (**Tableau 2**), qui sont des produits différents de phénols ayant réagi avec du formaldéhyde. Ils sont polyvalents matériaux synthétiques avec une large gamme d'applications commerciales. Contre-plaqué adhésifs représentent près de la moitié de toutes les applications phénoliques tandis que le bois de liaison et les matériaux d'isolation font aussi une portion importante¹⁸⁴ D'autres utilisations pour les composés phénolique les revêtements, les adhésifs, les liants pour abrasifs, de l'automobile et électrique composants, packaging électronique, et les matrices pour les composites.

Tableau 2 : Production phénolique des États-Unis (En millions de livres sur la base du poids brut)^a.

1997	1998	% change
3940	3743	5.5
^(a) From Society of Plastic Industries Facts and Figures, SPI, Washington, DC, 1999		

En 2018, la production mondiale de plastiques a presque atteint 360 millions de tonnes. En Europe, la production de plastiques a presque atteint 62 millions de tonnes, Depuis 2006, la quantité de déchets d'emballages plastiques post-consommation envoyés au recyclage a augmenté de 92%¹⁸⁵

Oligomères phénoliques sont préparées en faisant réagir des phénols ou phénol substitué par formaldéhyde ou d'autres aldéhydes. Selon les conditions de la réaction (par exemple, le pH) et le rapport du phénol au formaldéhyde, deux types de résines phénoliques sont

¹⁸² Seymour carrahers, Charle.E ; chemistry of polymers Sixth edition Yaylor and Franci;(2003)

¹⁸³ Andre Knop, Louis A. Pilato -Phenolic Raisins Chemistry, Applications and Performance ;(1985)

¹⁸⁴ Society of Plastic Industries Facts and Figures, SPI, Washington, DC, (1994).

¹⁸⁵ Anonym : Plastics_the_facts_14102019.pdf, source : Conversio Market & Strategy GmbH(2019).

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



obtenues. Novolaque sont dérivés d'un excès de phénol dans des conditions neutres à acides, tandis que les réactions dans des conditions de base en utilisant un excès de formaldéhyde résultat dans résol¹⁸⁶.

Les applications commerciales des résines phénol-formaldéhyde étaient développées dans la première décennie du vingtième siècle. Elles n'ont pas été connues comme produit commercial, cependant, jusqu'à ce qu'on ait accordé le brevet à Baekeland en 1909.¹⁸⁷. Baekeland découvre une technique pour mouler ces résines ce travail, ainsi que celle de Redman et d'autres investigateurs, mené au développement de l'industrie phénolique actuelle de résine, ces résines sont principalement employées dans la fabrication de bois fibreux et granulé, matériaux d'isolation, et mélanges abrasifs enduits.¹⁸⁸

Les polymères phénoliques sont faits par réaction de condensation du phénol et de formaldéhyde, qui leur donne un autre nom ; résines phénol – formaldéhyde¹⁸⁹ ou phénoplaste¹⁹⁰.

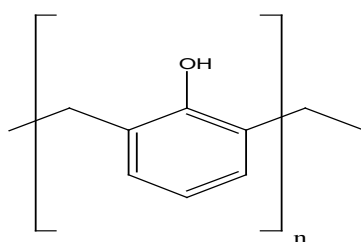


Figure III: Unité constitutive de répétition d'un polymère phénolique

Le caractère général du phénol formaldéhyde était probablement en premier identifié par Baeyer en 1872¹⁹¹.

En 1892 Hosaeus¹⁹²s'apporte au travail non publié traitant l'action du formaldéhyde sur le phénol, résorcinol, pyrogallol, ph loglacinolin en présence des catalyseurs acides.^{7,193}

¹⁸⁶A. Knop and L. A. Pilato, Phenolic Resins—Chemistry, Applications and Performance, Springer-Verlag, Berlin, (1985).

¹⁸⁷L. H. Baekeland, Ind Eng. Chem., 1 149 De J. (1843). L. H. Baekeland, US942809, (1909).

¹⁸⁹Journal of applied polymer science, Vol.89, 2589-2596(2003).

¹⁹⁰J.-P. Trotignon et al., *Matières plastiques structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*, Paris, AFNOR Nathan, (1996), 232 p.

¹⁹¹Abel J Ueber condensation zwischen formaldehyde und naphhtolen. Chem Ber 25(1892) 3477–3484. doi: 10.1002/cber.189202502218

¹⁹²Hosaeus. Ber., C.D. Gutsche Calixarenes. J.F. Stoddard (Ed.), Monographs in Supramolecular Chemistry 25(1892), p. 3213.

¹⁹³Division of Chemical Education, Inc., American Chemical Society, Copyright © (2001).

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



Les applications commerciales des résines phénol-formaldéhyde étaient développées dans la première décennie du vingtième siècle. Elles n'ont pas été connues comme produit commercial, cependant, jusqu'à ce qu'on ait accordé le brevet à Baekeland en 1909^{194; 195,196}

Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés de stabilité thermique et chimique, de charbonnement, de résistance au feu et à l'abrasion de rigidité et d'isolation thermique et électrique^{197,198}; Récemment un leader européen de l'industrie des résines, Bakélite AG, est parvenu à améliorer les qualités environnementales des résines phénoliques tout en surmontant certains obstacles liés au stockage à long terme.^{199, 200}; aussi des **Nouvelles résines de type phénoplastes²⁰¹ obtenues à partir de composés phénoliques et de durcisseurs macromoléculaire portant des fonctions aldéhydes²⁰² et Nouvelle méthode de synthèse de résines phénoliques sans formaldéhyde²⁰³.**

2) Chimie de la synthèse phénol-formol :²⁰⁴

La réaction phénol-formol correspond à une substitution électrophile en milieu acide comme en milieu alcalin où l'attaque sur la position para est favorisée par les solvants polaire et les conditions acide alors que l'attaque sur la position ortho est favorisée par le solvant apolaire dans le milieu alcalin²⁰⁵.

Les résines phénoliques sont habituellement faites à partir de la polymérisation de condensation du phénol et du formaldéhyde²⁰⁶.

¹⁹⁴A. Knop, L. A. Pilato: Phenolic resins, Springer-Verlag, Berlin, (1985).

¹⁹⁵H. Pasch, M. Schrod, Macromol. Rapid Commun. (2004).

¹⁹⁶J. E. Shafizadeh, S. Guionnet, M. S. Tillman, J. C. Seferis, J. Appl. Polym., 73 (4), 505–514. Sci. (1999).

¹⁹⁷A. Pizzi; K. L. Mittal Handbook of Adhesive Technology: Second Edition, Revised and Expanded; Marcel Dekker, Inc, (2003)

¹⁹⁸W. Hesse, Phenolic resins, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry 26, (2003),

¹⁹⁹Cordis.europa.eu/article/id/82492-environmentallyfriendly-phenolic-resins, Phenolic more ecological resins. Development of control and reuse new systems in prepreg manufacture, avoiding wastes. (2004).

²⁰⁰This project has received funding from the European Union's Horizon research and innovation programme under grant agreement No 690047. (2020).

²⁰¹P. Montheard, matériaux de synthèse phénoplastes – Bakélites, Ed Dunod (1947).

²⁰²B. Boutevin, S. Caillol, G. David, C. Burguière ; FR2952937(2010); WO2011061456(2011) *Déposé par: CNRS*

²⁰³S. Caillol, C. Negrell, G. David, G. Foyer, N. Rodriguez WO2016116697A1(2016) *Déposé par: Herakles*,

²⁰⁴Zvi rapport, The chemistry of phenol, ed John Wiley & son, (2003) p

²⁰⁵J.M.G. Cowte polymers chemistry p 45 (1994)

²⁰⁶Y.-K. Lee, D.-J. Kim, H.-J. Kim, T.-S. Hwang, M. Rafailovich, and J. Sokolov, "Activation energy and curing behavior of resol- and novolac-type phenolic resins by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, no. 10, pp. 2589–2596, (2003).

a) Réaction phénol – formaldéhyde :

Ce type de réaction résulte à une substitution électrophile (milieu acide, milieu alcalin)²⁰⁷ où l'attaque sur la position para est favorisée par les solvants polaires et les conditions acides alors que l'attaque sur la position ortho est favorisée par le solvant apolaire dans le milieu alcalin.²⁰⁸

✓ Avec un catalyseur acide, les premiers termes de la condensation sont des dihydroxy di-phényle-méthanés. La réaction se poursuit en donnant des macromolécules linéaires de masse moléculaire peu élevée, de l'ordre de 500 à 1000. Ces polymères sont solubles dans l'alcool.

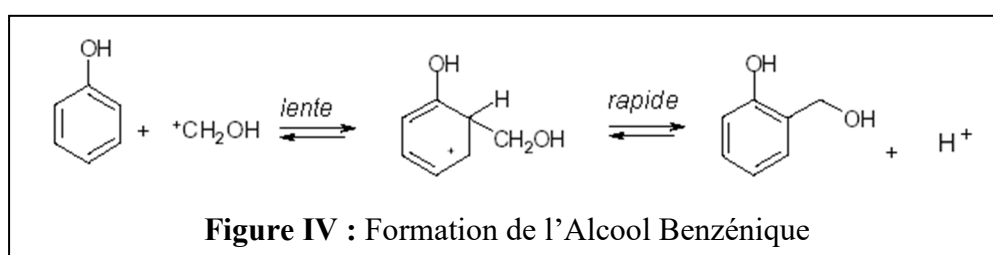
HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, ils proviennent de la condensation du méthanol (formol) sur un cycle phénolique, la réaction est une substitution électrophile en ortho / para sur une aromatique activée, on peut résumer le mécanisme ainsi :

b) Formation du pré polymère en milieu acide²⁰⁹

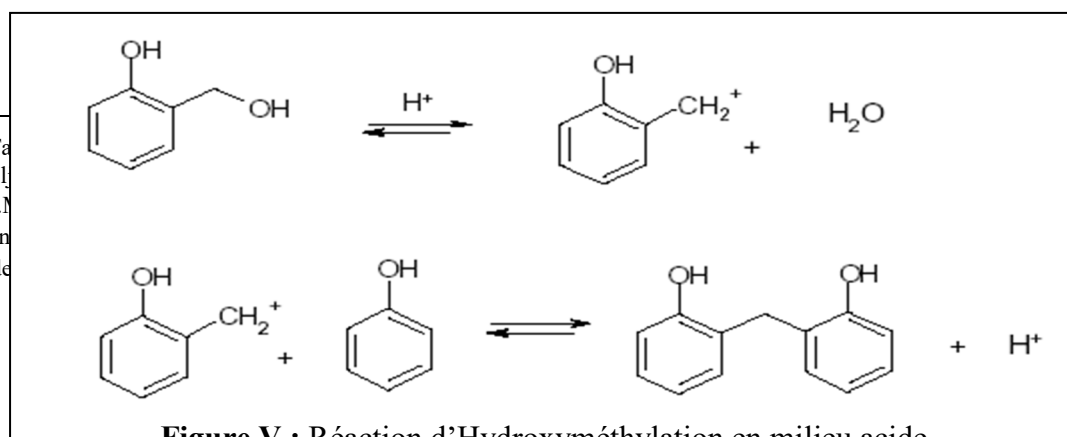
❖ En milieu acide la protonation du formol donne un électrophile



❖ Condensation de l'électrophile sur le phénol donnant un alcool benzénique (**Figure IV**)



❖ Le groupe méthyle est instable dans les conditions acides, il se condense sur une autre molécule de phénol (**Figure V**)

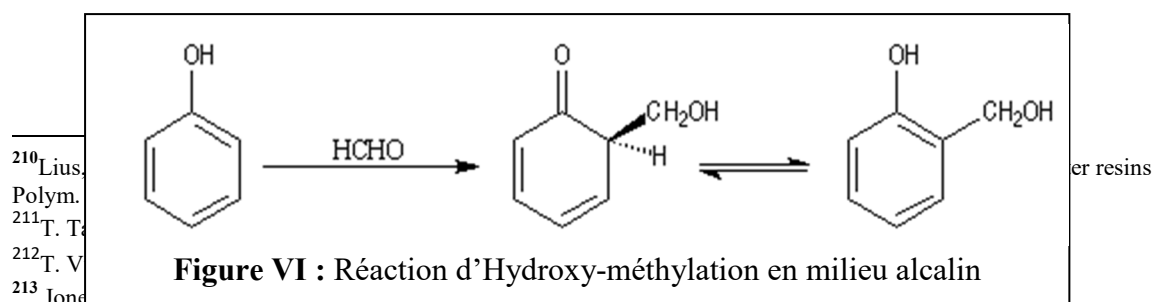




✓ Comme il y a trois positions de substitution on obtient un édifice bidimensionnel rigide. ce composé est thermodurcissable²¹⁰. Deux types de réaction ont lieu lors de la synthèse de résines phénoliques: des réactions d'addition et des réactions de condensation²¹¹; Le phénol est le composé phénolique le plus utilisé. Il est produit industriellement par oxydation du cumène²¹² Avec les catalyseurs alcalins, les premiers termes de la réaction sont des phénols-alcools, la fonction méthylol se trouvant encore en ortho ou en para de la fonction phénol. Ces phénols-alcools se poly condensent avec départ d'eau en donnant des produits analogues aux précédents mais présentant des groupements méthyles terminaux d'une masse moléculaire de l'ordre de 500 qui sont solubles et fusibles. Mais la réaction peut se poursuivre en donnant des macromolécules plus ou moins ramifiées dont la solubilité et la fusibilité diminuent au fur et à mesure que la réaction progresse.

La polycondensation conduit finalement à un réseau macromoléculaire tridimensionnel infusible et insoluble.

♦ L'alkylation du carbone dans l'ortho et para substitution se produit, la substitution en méta n'est exclusivement pas évidente (**Figure VI**)^{213, 214} Le phénol réagit avec le méthanal dans la réaction d'hydroxy-méthylation. Celle-ci rappelle la condensation aldol mais ici l'équilibre de tautomérie est en faveur de la forme phénol qui est la plus stable en raison de son caractère aromatique.



²¹⁰ Lius,
Polym.

²¹¹ T. T.

²¹² T. V.

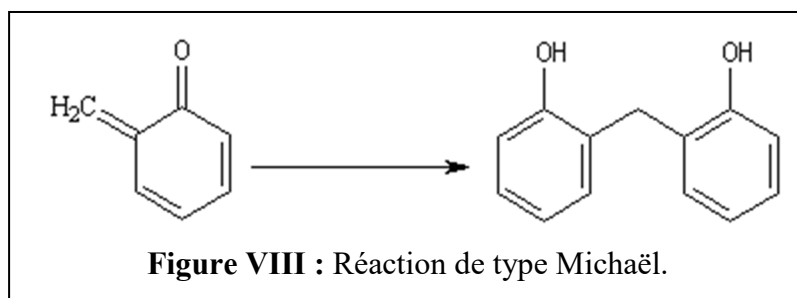
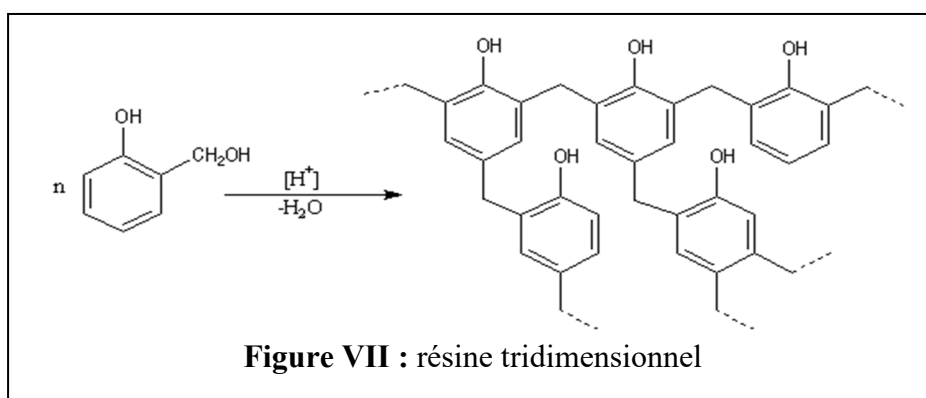
²¹³ Jone

²¹⁴ Markovic,S ;Dunjic, B. ; Zlatanovic, A. ;Djonlagic, J.J Appl polym Sci(2001),81,



♦ Le composé obtenu dans la réaction d'hydroxy méthylation peut perdre de l'eau par chauffage. On obtient un intermédiaire appelé quinométhane. La réaction qui implique les positions ortho et para est catalysée par les ions H^+ ou OH^- .

Le composé précédent réagit facilement avec un excès de phénol selon une réaction de type Michaël (addition conjuguée sur un composé carbonylé ; insaturé)²¹⁵.



c) Formation de pré-polymères en milieu alcalin ²¹⁶:

À température entre (60°C à 100°C) dans un milieu alcalin et à pH élevée, deux réactions de condensation sont possibles. (**Figure IX**)

²¹⁵Cours de chimie générale et organique - G. Dupuis LILLE (2001)

²¹⁶.Mark; Bakales; Overberger; Menges. Phenolic Resins. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley & Sons: New York,(1988). Vol. 11.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques

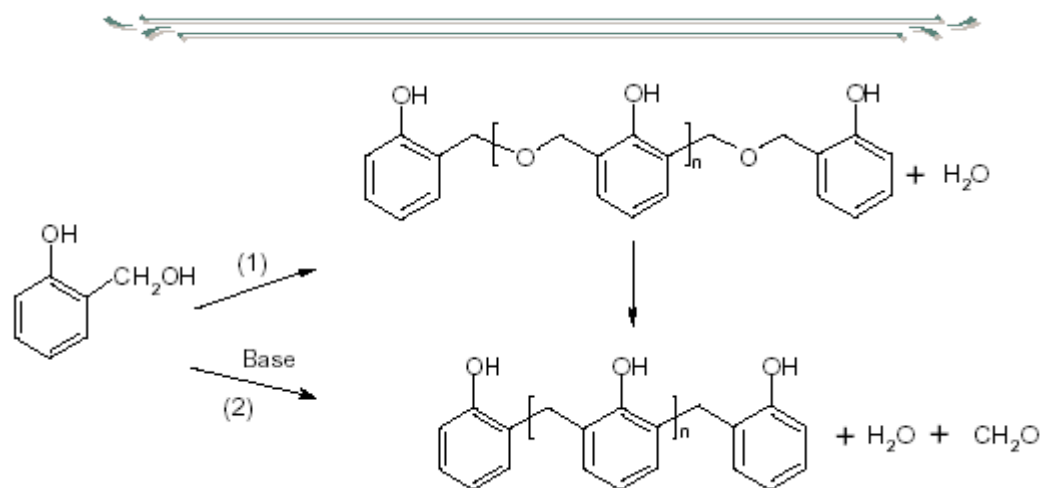


Figure IX : Formation du résol (pré polymère)²¹⁷

Dans la réaction de phénol-formaldéhyde, deux types de pré polymère peuvent être réalisés dans des conditions de réaction (par exemple ; le pH et le rapport molaire du phénol au formaldéhyde (P/f) joue un rôle important dans la synthèse des résines phénoliques).

d) Aperçu sur les résines phénoliques et leurs dérivées (les phénoplastes)²¹⁸ :

On désigne sous le nom général de phénoplastes ou « résines phénol-formaldéhyde » (sigle PF) sont issus des produits de polycondensation des phénols et des aldéhydes dont les plus courantes des polymères obtenus à partir du formaldéhyde et du phénol ordinaire (résines formo phénoliques) qui ont été préparés industriellement. Ils font partie de la famille des polymères thermodurcissables. Le phénol étant un monomère trifonctionnel (la molécule monomère possède trois sites actifs), il se forme finalement un réseau tridimensionnel.

Un exemple bien connu est celui de la « bakélite » (marque déposée), le plus ancien matériau polymère synthétique industriel.

Ce type de polymères se divise en 02 formes générales soit la forme linéaire soit la forme cyclique.

e) Les polymères phénoliques linéaires p-substitués:

La résine phénolique normalement utilisée pour les adhésifs enduits est une résine produite en soumettant un phénol et un aldéhyde à une polycondensation. Exemples de phénols à utiliser dans la production la résine phénolique comprend le phénol, le crésol, le

²¹⁷ Synthesis of a crosslinked polymer – “phenolic resin” From Y. Bédard and B. Riedl, Journal of Chemical Education **67**, 977-978 (1990)

²¹⁸ J.-P. Trotignon *et al.*, *Matières plastiques structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*, Paris, AFNOR Nathan, 1996, 232 p

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques

xylénol, l'éthylphénol, le propylphénol, le catéchol, la résorcine, ... Ces phénols peuvent être utilisés individuellement ou en toute combinaison de deux ou plus. Des exemples d'aldéhydes comprennent le formaldéhyde, le para formaldéhyde, le benzaldéhyde et similaires, qui peuvent être utilisés individuellement ou à nouveau dans n'importe quelle combinaison de deux ou plus ²¹⁹.

De ce fait, ils obtiennent un polymère linéaire car la condensation a lieu uniquement en position ortho.

f) Schématisation des dérivées des polymères phénoliques linéaires ²²⁰:

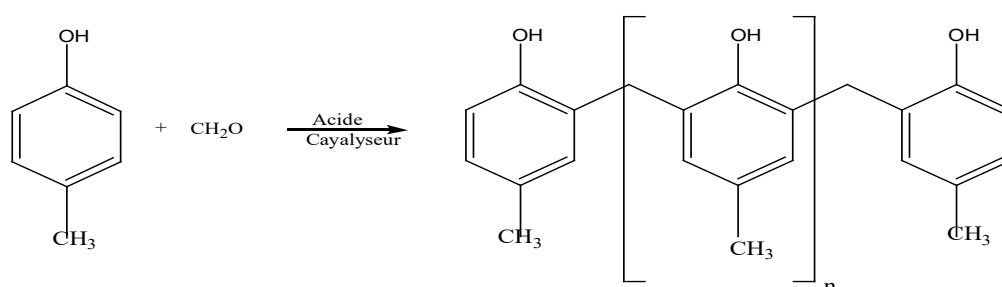


Figure X : polymère (PCF)

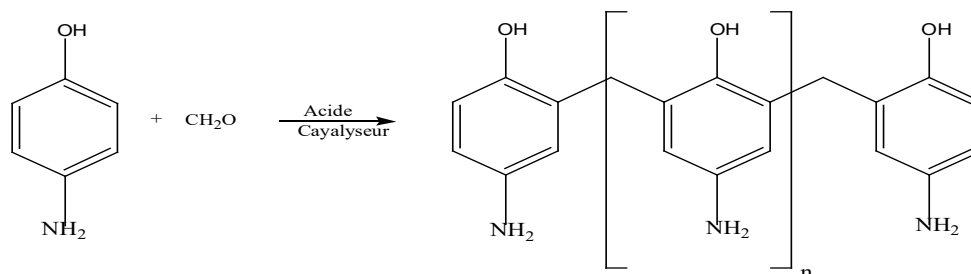


Figure XI: polymère p-aminophenol/formol

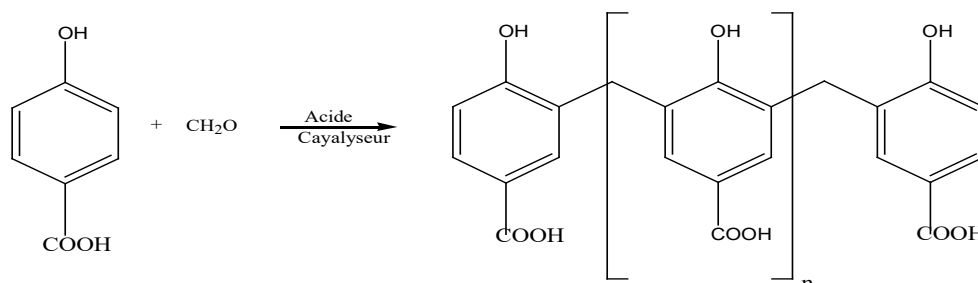


Figure XII : polymère p-hydrox benzoïque acide/formol

²¹⁹ Amra Tihik, Flexibilization of phenolic resin, these doctorat (2004)

²²⁰ S-miloudi, synthèse et activité antibactérienne des résines phénoliques, mémoire magister, (2004).

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques

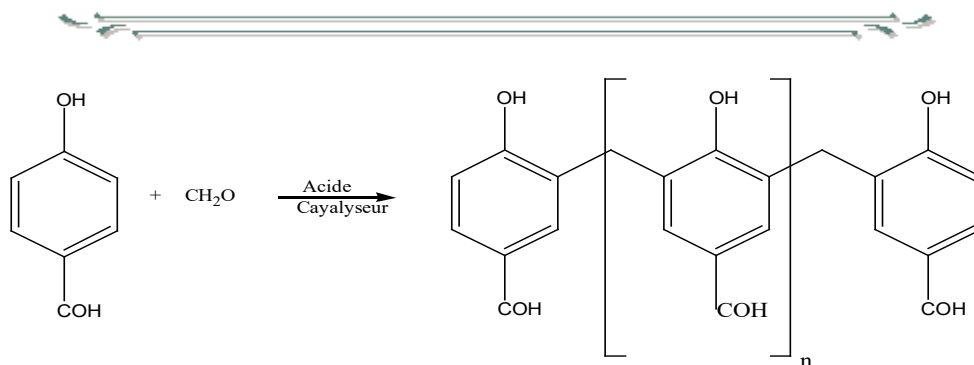


Figure XIII: polymère p-hydrox benzaldéhyde/formol

Les polymères ont pris depuis 1 siècle une importance de plus en plus grande dans les objets qui nous entourent. On pourrait qualifier le 20^{ième} siècle "d'âge du plastique"²²¹.

On retrouve les polymères justement dans ce qu'on appelle les plastiques, mais aussi les textiles, les peintures, les colles..., jusqu'aux matériaux composites ultra performants, particulièrement comme adhésive²²²

D.5 Les polymères phénoliques cycliques :

1- Origine des calix[n]arènes :

L'origine des calixarènes remonte à plus d'un siècle, où :

- En 1872, A. Von Baeyer, qui s'intéressait à la préparation de nouveaux colorants artificiels, explora la réaction de cétones et d'aldéhydes avec différents phénols²²³. Dans le cas de la réaction entre le formaldéhyde et le phénol, il observa la formation d'une résine sombre.

- En 1907, Trente ans plus tard L. Baekeland, s'intéressant à cette même condensation, produisit la Bakélite, premier polymère synthétique commercialisé²²⁴.

- Au début des années 40, A. Zinke et E. Ziegler, en étudiant la réactivité de phénols para-substitués avec le formaldéhyde proposèrent l'existence d'une structure de type tétramère cyclique (non confirmée) en plus des polymères linéaires attendus²²⁵.

- A la fin des années 70 que cette hypothèse fut totalement confirmée par une étude cristallographique réalisée par G. D. Andreatti²²⁶.

²²¹Elmer Footbeat "Le plastique, c'est fantastique", mars (1990)

²²²Anthony H. Conner, Linda F. Lorenz, Kolby C. Hirth, Accelerated Cure of Phenol-Formaldehyde Resins: Studies With Model Compounds, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 53705-2398(2002).

²²³A. Baeyer, Ber.; Dtsch, chem..Ges (1872), 5, 25-26.

²²⁴L. H. Baekeland, Ind . Eng. Chem. (Industry), (1913), 5, 506/L. H. Baekeland, U. S. Patent, 942, 699.

²²⁵A. Zinke, E. Ziegler, Ber. Dtsh. Chem. Ges., (1941), 74, 1729 / A. Zinke et E. Ziegler, Chem. Ber., (1944), 77, 264.

²²⁶G. D. Andreatti, R Ungaro, A. Pochini, J. Chem. Soc., Chem. Com., (1979), 1005.



• À la même époque D. C. Gutsche tenta d'approfondir les connaissances acquises sur ce type de macrocycle en jouant sur les conditions expérimentales de cette réaction afin de modifier la taille des oligomères cycliques formés. Il a établi le rôle joué par la proportion et la nature de la base employée dans le processus de condensation. Il a mis à jour l'existence de composés comportant 4 à 8 unités phénoliques, aux propriétés réceptrices intéressantes²²⁷. Actuellement des oligomères comportant jusqu'à 16 unités phénoliques peuvent être synthétisés (le record étant vingt)²²⁸.

2- constitution des calix[n]arènes :

Les calixarènes constituent une famille d'oligomères cycliques du phénol et du formaldéhyde, leur chimie est rarement développée et leurs domaine d'application très variable. En particulier, les calix[6]arènes sont des macromolécules cycliques constituées de six unités phénoliques reliées entre elles par des ponts méthyléniques.

3- Nomenclature des calixarènes :

Gutsche, pour mentionner ces composés introduisit le terme **calix[n]arène**, pour lequel le préfixe calix, mot grec, signifie calice. Le suffixe arène est utilisé en raison de la présence des groupements aromatiques phénoliques reliés en position ortho pour former l'agencement cyclique, le chiffre entre crochet indiquant le nombre d'unités phénoliques.

Il a choisi ce terme à cause de l'analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec « **calix crater** ».

²²⁷C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.*, (1978), 43, 4905.

²²⁸D. R. Stewart, and C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.*, (1999), 121, 4136.

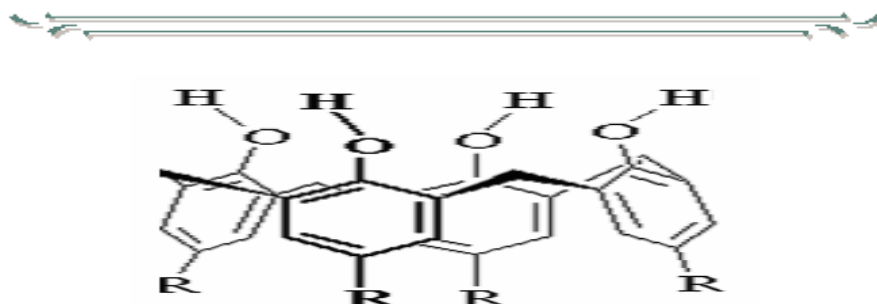


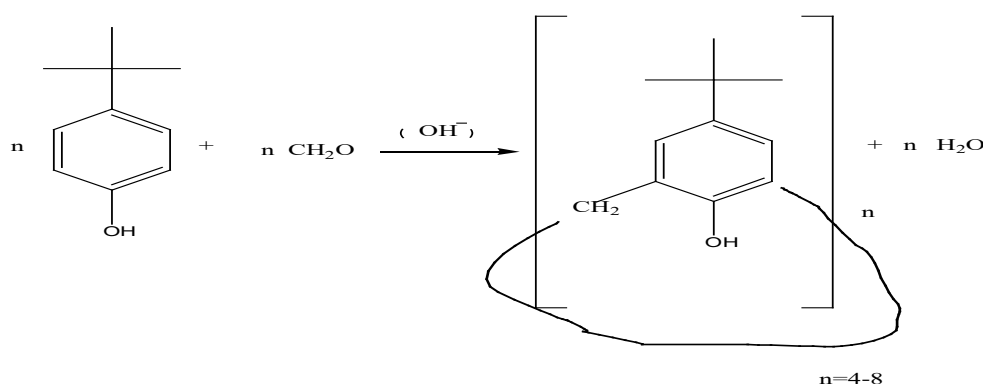
Figure XIV : la structure du tétramère cyclique « calix crater »²²⁹

D.6. Synthèse des Calixarènes:

Il existe deux mécanismes différents de synthèse qui sont souvent utilisés pour la préparation des calixarènes.

1) En une seule étape :

Par condensation directe du formol et des phénols para-substitués, chauffés en présence d'une base, telle que l'on décrit Zinke et Ziegler²³⁰. Cette synthèse permet d'obtenir les distincts calix[n]arènes souhaités en jouant sur la nature de la base, le rapport des réactifs et la température de la réaction^{231,232}. Des molécules apparentées aux calixarènes dans lesquelles un ou plusieurs ponts méthyléniques sont remplacés par des ponts $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, les homo-calixarène, ou par des ponts CH_2OCH_2 , les homo-oxa-calixarènes²³³ ont également été isolés au cours de ces synthèses de condensation. Le produit cinétique isolé dans le cas du para t-butyl-phénol et du formaldéhyde est le calix[8]arène. Le cracking dans le diphenyl-éther permet de préparer le produit thermodynamique : le para t-butyl-calix[4]arène. Aussi, l'hexamère cyclique peut également être obtenu en utilisant par exemple KOH comme base, dans des proportions plus importantes que NaOH, utilisée pour les autres types de composés.



²²⁹ B. Dietrich J.L. Atwood, J.E.D. Davis, D.D. MacNicol, "Inclusion compounds" Ed., Academic Press, London, (1984), Vol.2, 337p.

²³⁰ A. Zinke, E. Ziegler, Ber. Dtsch. Chem. Ges., (1941), 74, 1729 / A. Zinke et E. Ziegler, Chem. Ber., (1944), 77, 264.

²³¹ C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, J. Org. Chem., (1978), 43, 4905.

²³² C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. No, R. Muthukrishnan, J. Am. Chem. Soc., (1981), 103, 3782.

²³³ B. Dhawan, C. D. Gutsche, J. Org. Chem., (1983), 48, 1536.



Figure XV: réaction générale de la synthèse du dans une seule étape

2) En plusieurs étapes :

La synthèse en une seule étape conduit à des rendements élevés, mais des problèmes surviennent lorsqu'il s'agit de préparer des macrocycles comportant différentes unités phénoliques, ou encore lorsque les différents oligomères cycliques du brut réactionnel sont difficiles à séparer.

Les premières synthèses par étapes ont été réalisées par B. T. Hayes et R. F. Hunter ; ils présentèrent une méthode en dix étapes pour les tétra-méthyl-calixarènes à partir du 4-méthyl-phénol²³⁴. Les rendements sont meilleurs en condensation fragmentée, lorsqu'on fait réagir dans l'étape de cyclisation deux oligomères linéaires de degré de condensation inférieur au calixarène désiré²³⁵.

A l'état solide, tout comme en solution, le calix[4]arène adopte une forme conique (liaisons H) dans laquelle peuvent alors se distinguer deux bords : le bord inférieur ou bord étroit où se retrouvent les groupements hydroxyles, et le bord supérieur ou bord large constitué par les groupements en position para.

Le squelette calixarène fait preuve d'une grande flexibilité en raison d'une rotation possible des unités phénoliques au niveau des ponts méthyléniques. Ainsi les calix[4]arènes peuvent exister sous la forme de quatre conformations par basculement de ces unités de part et d'autre du plan moyen délimité par les groupements méthylènes. Elles sont appelées cône, cône partiel, 1,2-alternée et 1,3-alternée²³⁶.

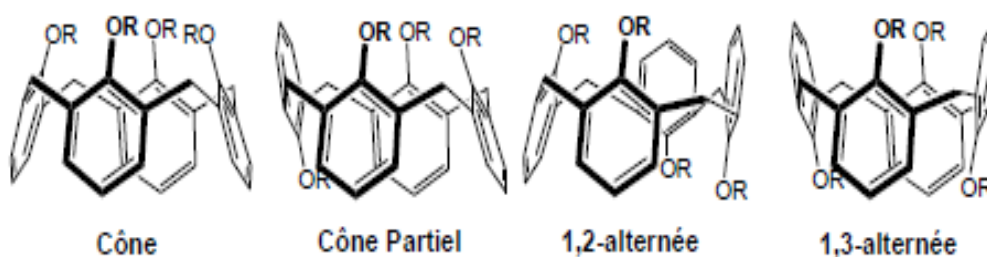


Figure XVI : Les quatre conformations observer pour un calix[4]arène

²³⁴ B. T. Hayes, R. F. Hunter, Phenol-formaldehyde and allied resins VI[†]: Rational synthesis of a 'cyclic' tetranuclear *p*-cresol novolak ; J. Appl. Chem., (1958), 8 issue 11, 743-748.

²³⁵ V. Böhmer, P. Chhim, H. Kammerer, Makromol. Chem A new synthetic access to cyclic oligonuclear phenolic compounds issue 8, 180, (1979), 2503-2506

²³⁶ C. D. Gutsche, P. A. Reddy, Calixarenes. 26. Selective esterification and selective ester cleavage of calix[4]arenes J. Org. Chem., 56, 26 (1991) 7256-7268.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



La première conformation s'appelle la conformation cône, c'est la plus stable thermodynamiquement à cause des liaisons hydrogènes des groupements OH qui sont maintenus rapprochés l'un de l'autre, tous les phénols sont orientés dans le même sens.

Dans une conformation cône partiel, l'un des phénols est inversé, c'est à dire quel groupement OH se trouve à l'opposé des autres. Dans la conformation 1,2-alternée, les phénols placés en 1 et 2 sont inversés, il en va de même pour la conformation 1,3-alternée.

L'introduction de groupes fonctionnels suffisamment longs ou volumineux au niveau des atomes d'oxygène permet, selon les conditions expérimentales choisies, de stabiliser en solution les différentes conformations en empêchant le basculement trans-annulaire des entités phénoliques. Dans le cas de groupements alkyles, les chaînes n-propyle constituent le minimum permettant de figer une conformation.

L'identification des différentes conformations en solution peut se faire en utilisant la spectroscopie RMN, à l'aide des signaux de résonance des protons méthyléniques différents selon la géométrie adoptée. En absence d'alkylation des phénols ou lorsque des symétries C_4V et C_2V sont obtenues, la conformation cône est caractérisée par un système AX (deux doublets dus à un couplage germinal entre les protons en position axiale (orientés vers les groupements OH) et les protons en position équatoriale), alors que la conformation cône partiel présente deux systèmes AX. La conformation 1,2-alternée se caractérise par la présence d'un singulet et d'un système AX, tandis que la conformation 1,3-alternée est représentée par un ou plusieurs singulets en fonction de la symétrie globale. L'étude du déplacement chimique des atomes de carbone méthyléniques en RMN du ^{13}C , lui aussi fonction de la conformation, permet également de confirmer celle-ci.²³⁷

C'est ainsi que les calixarènes constituent des éléments de base adéquats pour la construction de nombreux édifices pouvant accueillir une très grande variété de substrats.

En raison d'un potentiel de sites complexant différents immense et modulable, d'un accès facile et d'une identification aisée (RMN) de la conformation et de la position de la fonctionnalisation, ils connaissent depuis quelques dizaines d'années un intérêt constant que ce soit en chimie organique ou organométallique.

²³⁷C.Jaime, J de mendoza, P.M. Nieto, C. Sanchez, Carbon-13 NMR chemical shifts. A single rule to determine the conformation of calix[4] arenes, J.Org.Chem, 56, 10 (1991) 3372-3376.

D.7. Les Calixarenes Chimiquement Modifient :

Des substitutions de groupements fonctionnels peuvent être effectuées sur le groupement calixarénique. Les types de réaction de substitution sont présentés par un exemple d'un oligomère à quatre cycle « calix[4] arène ». Les groupements fonctionnels peut être greffer en trois positions différentes (Figure XVII):

- Au niveau des ponts méthyléniques entre les noyaux aromatiques^{238, 239}.
- Sur le bord supérieur, en position para des unités phénoliques.
- Sur le bord inférieur, constitué par les groupements hydroxyles.²⁴⁰

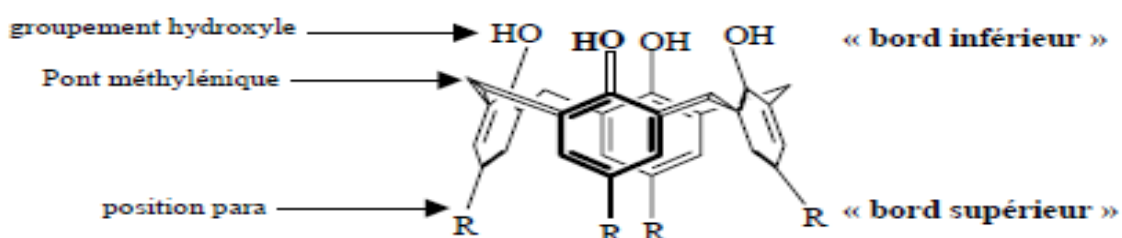


Figure XVII: Les trois positions de fonctionnalisation pour un calix[4]arène.

Alors que plusieurs modifications ont été effectuées au niveau des ponts méthyléniques. Ces modifications ont permis d'augmenter les sites de coordinations et de modifier la taille de la cavité des calixarène. Il existe par exemple: les homo-calixarène^{241, 242} où les ponts méthyléniques (CH_2) sont remplacés par les groupements (CH_2CH_2), les homooxalixarènes²⁴³ dans lesquels les ponts méthyléniques sont remplacés par les groupements (CH_2OCH_2) et enfin les thiacalixarènes³⁴ où les ponts méthyléniques sont remplacés par des atomes de soufre.

²³⁸ G. Happel, B. Mathiasch et H. Kammerer, Darstellung einiger oligomerer Cyclo{oligo[(2-hydroxy-1,3-phenylen)methylen]} e. Spektroskopische Untersuchung ihrer Pseudorotation Makromol. Chem), 176,11(1975)3317-3334.

²³⁹ A. Pochini et R. Ungaro, "Calixarènes and Related Hosts", J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol et F. Vögtle, Executive Eds, J. M. Lehn Chairman of the Editorial Board, "Comprehensive Supramolecular Chemistry", 1er ed., Elsevier Science Ltd., Oxford, (1996), Vol. 2, p. 103.

²⁴⁰ B. T. Hayes, R. F. Hunter, J. Appl. Chem., (1958), 68, 234-237.

²⁴¹ A. Tsuge, K. Tanaka, S. Sonda, S. Tamaka et M. Tashiro, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1991), 1329.

²⁴² Y. Nakamura, T. Fujii, S. Inokuma et J. Nishimura, "Homocalixarenes" in " Calixarenes 2001", Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens (Eds), Kluwer Academic Publishers, (2001), p. 219.

²⁴³ B. Masci, "Homooxa- and homoaza-calixarenes" in " Calixarenes 2001", Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens (Eds), Kluwer Academic Publishers, (2001), p. 235.



D.8. Utilisations des calixarène :

Les calixarène grâce à leurs nombreuses propriétés et caractéristiques chimique ont depuis quelques années découvertes de nombreuses applications pour l'industrie.

Des recherches sont poursuivies quant à la propriété de certains calixarène à transporter des ions à travers des membranes liquides.

Les calixarène sont déjà utilisés dans le retraitement des déchets nucléaires pour leurs propriétés de complexant notamment en ce qui concerne l'uranium.

Cette propriété de complexant est également utilisée dans l'environnement pour décontaminer certains liquides c'est à dire y extraire certaines molécules indésirables ou pour neutraliser certains polluants.

Des recherches sont encore en cours pour étendre les propriétés des calixarène afin qu'il soient sélectifs envers d'autres molécules grâce à de nouvelles réactions de condensations ou de polymérisations.

De nouveaux procédés utilisent les calixarène pour extraire certaines molécules puis les récupérer en décomplexant le macrocycle.

E. Les esters dérivés des polymères phénoliques :

Introduction:

La premier essaie de modification chimique des résines phénoliques consiste à utiliser des mono et des diacides comme ; Cette modification est théoriquement basée sur une réaction chimique entre la résine phénolique et le mono et le diacide de bas poids moléculaire formant une liaison ester pendant le durcissement de la résine phénolique. Normalement, lorsque l'on effectue une estérification pour produire des esters plus gros, ceux-ci ont tendance à se former plus lentement que les esters plus petits.²⁴⁴

E.1. L'estérification:

L'estérification est une réaction de chimie organique au cours de laquelle un groupe fonctionnel ester -COOR est obtenu par condensation d'un groupe acide carboxylique -COOH et d'un groupe hydroxyle d'alcool -OH.

La réaction de base est la condensation d'un alcool sur un acide carboxylique avec élimination d'une molécule d'eau, auquel la réaction est réversible (rétro-estérification) et renversible (saponification), mais elle peut s'effectuer à partir d'autres réactifs, en

²⁴⁴Choi M.H., Byun H.Y., and Chung I.J., Polymer, 43, 4437- 4444, (2002).

particulier à la place de l'acide carboxylique un de ses dérivés des composés chimiques, chlorure d'acyle ou anhydride d'acide, changeant le type de réaction et son rendement. Il existe un certain nombre d'autres voies de synthèses impliquant des amides, des nitriles, des éthers, des aldéhydes, des cétones ou d'autres esters²⁴⁵.

E.2. Estérification des acides carboxyliques :

1. Réaction :

Cette réaction, appelée aussi estérification de FISCHER ou estérification de FISCHER-SPEIER consiste en la production d'un ester et d'eau, à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique. L'équation générale de cette réaction est :



Figure XVIII : Réaction générale d'estérification

La réaction inverse, appelée rétro-estérification est une hydrolyse de l'ester²⁴⁶. Les réactions dans les deux sens sont très lentes en absence d'un catalyseur, le proton « libre » (ion hydrogène H^+ , se présentant sous la forme d'un ion hydronium H_3O^+ en solution aqueuse) provenant soit d'un acide fort (molécule qui possède un proton se dissociant en solution aqueuse), ou de l'eau dans laquelle l'acide carboxylique est en solution (l'estérification est d'autant plus lente que le pH de cette solution est élevé puisque $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$).

2. Mécanisme réactionnel :

L'estérification consiste à remplacer l'atome hydrogène labile d'une fonction alcool ou phénol par un groupement alcyle²⁴⁷ :

▪ La quantité d'ester formée à l'équilibre dépend principalement de la classe de l'alcool²⁴⁸.

En fonction de cette dernière, il existe différents mécanismes.

²⁴⁵ Mohammad Aslam, G. Paull Torrence, Edward G. Zey, *Esterification*, John Wiley & Sons, Inc, coll. « Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology », (2000)

²⁴⁶ Paul Arnaud cours de chimie organique 15^e édition page 291, paris (1990).

²⁴⁷ Chavanne, G.J. Beaudoin et al ; Chimie organique expérimentale II, (1975).

²⁴⁸ Paul Arnaud cours de chimie organique 15^e édition page 292, paris (1990).

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



Le premier mécanisme présenté est valable pour les alcools primaires et secondaires, le second pour les alcools tertiaires.

On prend ici le cas général et on choisit pour catalyseur H^+ .

✓ **Alcools primaires et secondaires :**

Ce mécanisme se décrit en cinq étapes (dont deux équilibres de protonation-déprotonation rapides).

Première étape : protonation de l'acide carboxylique. Deux possibilités se présentent :

- La protonation du groupe carbonyle²⁴⁹ :

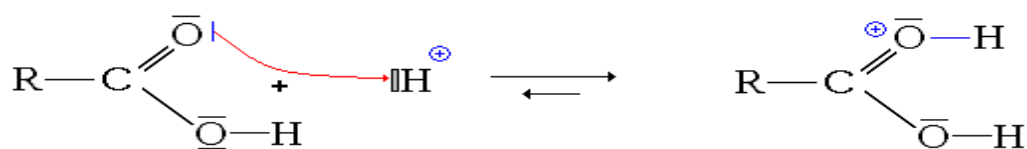


Figure XIX : la protonation du groupe carbonyle

Ici, l'ion formé est stabilisé par mésomérie :

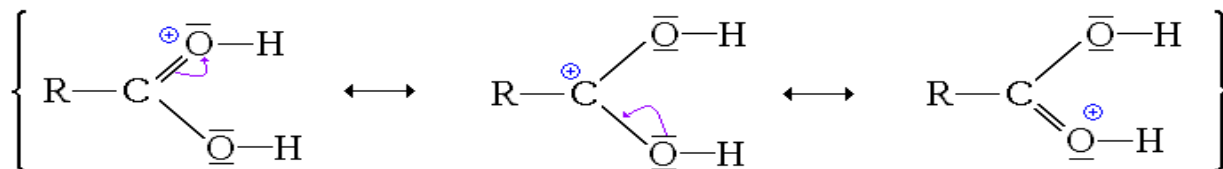


Figure XX : stabilisation de l'ion par mésomérie

- La protonation du groupe hydroxyle :

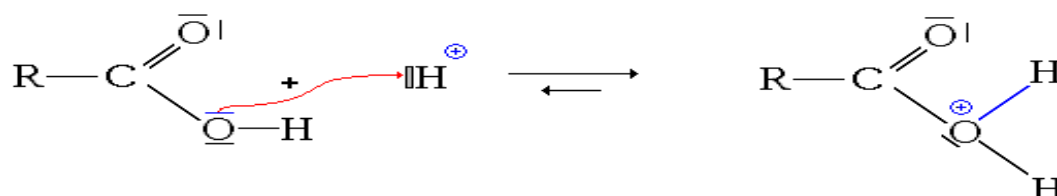


Figure XXI: la protonation du groupe hydroxyle

²⁴⁹ Lionel Breton chimie organique 2ème édition Ed Marketing-groupe –SIGMA, ISBN 2-7298-4211-4, page 128(1987)

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques

Ici non seulement l'ion formé (ion acyloxonium) ne possède pas de forme mésomère qui le stabilise, mais en plus cet état ne permet pas de poursuivre la réaction. Comme en plus cette réaction est un équilibre, les éventuelles formes protonées au niveau du groupement hydroxyle sont consommées pour former l'autre forme protonée qui sera elle consommée par les étapes suivantes (déplacement de l'équilibre, principe de Le Châtelier).

Deuxièmes étape : est donc la protonation du groupe carbonyle²⁵⁰ (équilibre rapidement atteint):

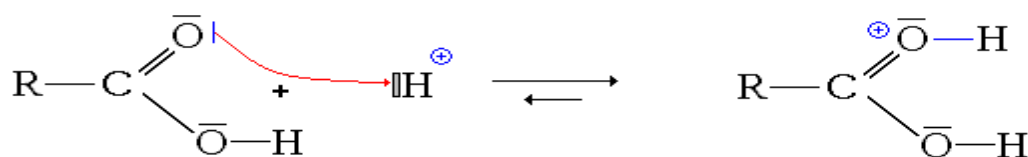


Figure XXII : protonation du groupe carbonyle

Troisièmes étape : attaque nucléophile de l'alcool sur le site électrophile de l'acide carboxylique protoné :

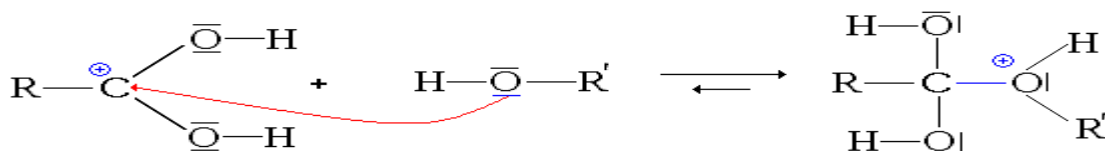


Figure XXIII: attaque nucléophile

Remarque: pour cette étape, on est directement parti de la 2^e forme mésomère de l'acide protoné, afin de simplifier le mécanisme.

Quatrièmes étape : transfert du proton (H⁺) du groupe issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles (réaction acide-base interne ou prototropie)

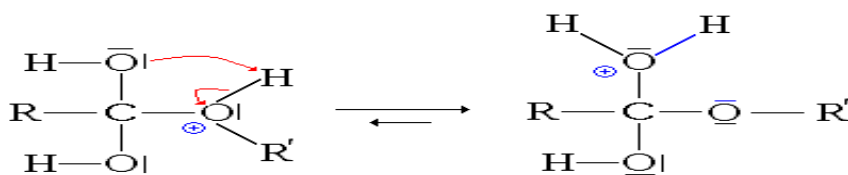


Figure XXIV : transfert du proton

²⁵⁰ Lionel Breton, chimie organique 2^e édition Ed Marketing-groupe –SIGMA, ISBN 2-7298-4211-4, page 128(1987)

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques

Cinquièmes étape : cinétiquement limitante, est le départ d'une molécule d'eau (H_2O).

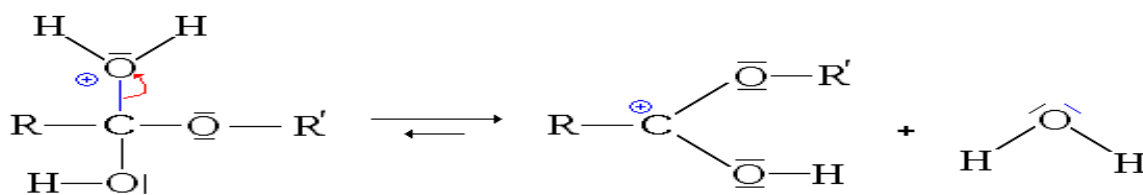


Figure XXV: le départ d'une molécule d'eau (H_2O)

Dernière étape : une simple déprotonation (restitution du catalyseur)

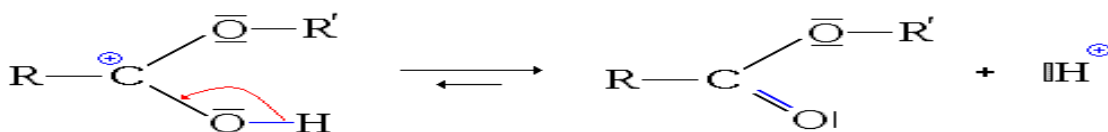


Figure XXVI: déprotonation

Remarque : le mécanisme a été vérifié en utilisant de l'eau avec un isotope ^{18}O , en suivant la réaction par spectrométrie de masse.

✓ **Alcools tertiaires** : Ici aussi le mécanisme a lieu en 4 étapes

Première étape: protonation de l'alcool²⁵¹

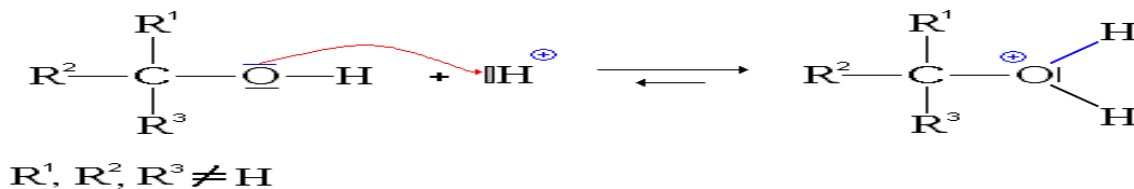


Figure XXVII : protonation de l'alcool

Deuxième étape: départ de H_2O , formation du carbocation tertiaire.

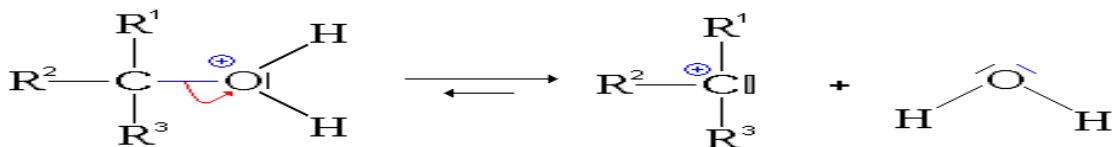


Figure XXVIII : formation du carbocation tertiaire

Ces deux étapes (surtout la 2^e) sont impossibles avec un alcool primaire ou secondaire, le carbocation formé n'étant pas assez stable.

²⁵¹ Lionel Breton chimie organique 2^e édition Ed Marketing-groupe –SIGMA, ISBN 2-7298-4211-4, page 129(1987)

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques

Troisième étape : addition du carbocation sur la fonction carbonyle de l'acide carboxylique

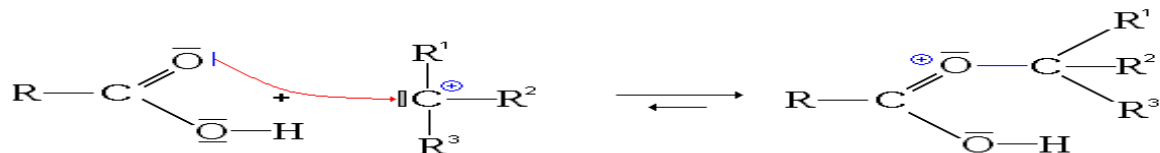


Figure XXIX : addition du carbocation

L'intermédiaire ainsi substitué est relativement stable, car il possède plusieurs formes mésomères :

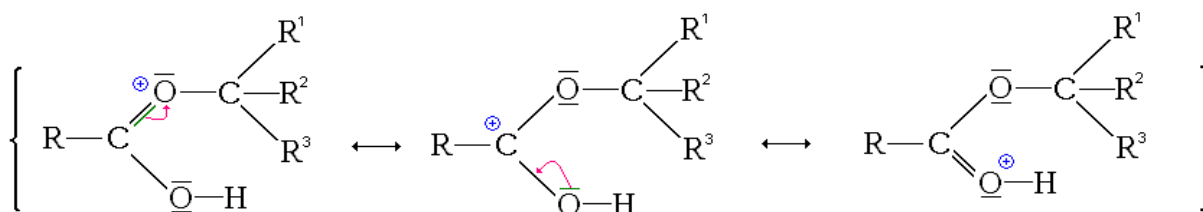


Figure XXX: formes mésomères de l'intermédiaire

(On part d'ailleurs de la dernière forme mésomère pour la dernière étape)

Dernière étape : il s'agit juste de la déprotonation de l'intermédiaire précédent (restitution du catalyseur).

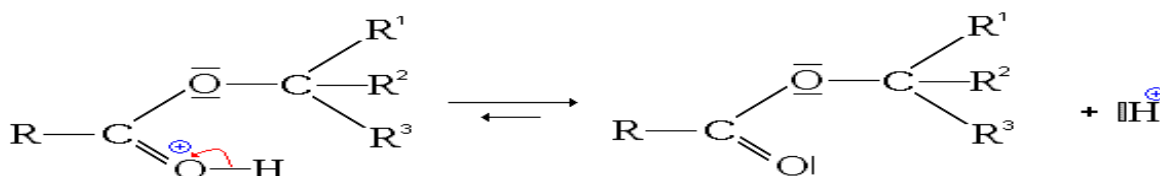


Figure XXXI: déprotonation de l'intermédiaire

E.3. Propriétés :

Cette réaction est renversible (saponification) et réversible (rétro-estérification ou hydrolyse acide de l'ester)²⁵², lente et limitée (à cause justement de sa réaction inverse, l'hydrolyse).

Elle est aussi quasiment athermique (elle ne dégage ni n'absorbe de chaleur).

Dans le cas de l'estérification, la température est sans effet la réaction est pratiquement athermique. Le seul intérêt d'élever la température est d'atteindre l'état d'équilibre plus

²⁵² Paul Arnaud, cours de chimie organique 15^e édition Ed, Dunod ISBN 2-04-019716-8 page 362, paris (1990).

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



rapidement, mais sa composition pas modifiée. La pression est également sans effet, parce que la réaction ne s'accompagne pas d'une variation de volume significative²⁵³.

Par contre, une augmentation de la température accélère la réaction et permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre.

➤ **Rendement :**

Le rendement dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique utilisé. Il dépend surtout de la classe de l'alcool utilisé : pour des réactifs introduits en quantités équimolaires, il est de 67 % avec un alcool primaire (méthanol par exemple), de 60 % avec un alcool secondaire (ex : propan-2-ol) et de seulement 5 % si l'alcool est tertiaire (ex : ter butanol ou 2-méthylpropan-2-ol).

Note historique: ces résultats, expérimentaux, (athermiticité, rendement dépendant de la classe de l'alcool et peu de l'acide carboxylique, etc.) sont dus en grande partie aux travaux de Marcellin Berthelot et d'Armand Péan de Saint-Gilles (Mémoire de Berthelot et Péan de Saint-Gilles, 1861).

Pour augmenter le rendement, il existe différentes méthodes :

- Augmenter la quantité du réactif en excès (en général le moins cher), ce qui modifiera le taux d'avancement final, donc le rendement.
- Toutes les méthodes permettant d'empêcher l'hydrolyse de se produire, et donc permettant de déplacer l'équilibre dans le sens direct (estérification). On peut au choix :
 - Distiller l'ester au fur et à mesure de sa formation, s'il est le plus volatil (ce qui est souvent le cas).
 - Éliminer l'eau (pour éviter son ionisation source de protons catalyseurs inverses).

Pour cela deux méthodes sont possibles :

- Réaliser un entraînement à la vapeur, en ajoutant au système réactionnel un solvant relativement volatil et formant avec l'eau un hétéroazéotrope. On choisit en général du cyclohexane ou du toluène, et on utilise pour cette méthode l'appareil de Dean Stark.
- Incorporer au mélange réactionnel une substance déshydratante. Cela pose plus de problèmes, car d'une part, même s'il est mis en excès, toute l'eau peut ne pas être consommée. D'autre part, il faut par la suite séparer l'ester de ce produit, ce qui peut entraîner des complications (et en plus faire baisser le rendement).

➤ **Cinétique :**

²⁵³Paul Arnaud cours de chimie organique 15^e édition page 293, paris (1990).

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



La réaction non catalysée est assez lente (pour atteindre le rendement maximal, il faut plusieurs mois). La vitesse évolue aussi selon la classe des alcools : elle décroît quand on passe d'un alcool primaire à un alcool secondaire, puis à un alcool tertiaire. Quoi qu'il en soit, on cherche donc des moyens d'accélérer la réaction :

- Augmentation de la température : si elle n'a aucune influence sur le rendement, elle améliore grandement la cinétique.
- Utilisation d'un catalyseur. On utilise pour cela un acide, qui permet d'augmenter le caractère électrophile du groupe carboxyle.

La plupart des réactions permettent d'utiliser de l'acide sulfurique, mais cela n'est pas le cas de toutes (certains composés ne "supportent" pas le "traitement de choc" à l'acide sulfurique à chaud, puissant oxydant, qui risque donc d'oxyder l'alcool, ou même de le déshydrater). On peut utiliser aussi HCl anhydre, ou un acide moins fort, comme l'acide phosphorique, H_3PO_4 , ou l'acide para toluène sulfonique (APTS), voire, s'il est assez fort (exemple : l'acide méthanoïque, $pK_A=3,77$), l'acide carboxylique réactif (autocatalyse), mis en excès. Cela présente un double avantage : il catalyse ainsi la réaction, et en plus, comme on l'a vu précédemment, cela permet d'améliorer le rendement.

E.4. Estérification de dérivés d'acides carboxyliques :

La synthèse des esters à partir d'acides carboxyliques présente de nombreux inconvénients : un rendement maximal de l'ordre de 2/3 dans les cas les plus favorables (alcools primaires) et plus que médiocre dans les cas les plus défavorables (5 % pour les alcools tertiaires), une cinétique lente, même catalysée (si la réaction est arrêtée trop rapidement, le rendement baisse encore plus)²⁵⁴.

Une solution consiste donc à utiliser plutôt des dérivés d'acides, comme les chlorures d'acyles ou les anhydrides d'acides²⁵⁵.

1) Réactions :

- À partir des chlorures d'acyles²⁵⁶ :

²⁵⁴ Chavanne, G.J.Beaudoin et al ; Chimie organique expérimentale II, (1975)

²⁵⁶ Lionel Breton chimie organique 2ème édition Ed Marketing-groupe –SIGMA, ISBN 2-7298-4211-4, page 133(1987)

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques

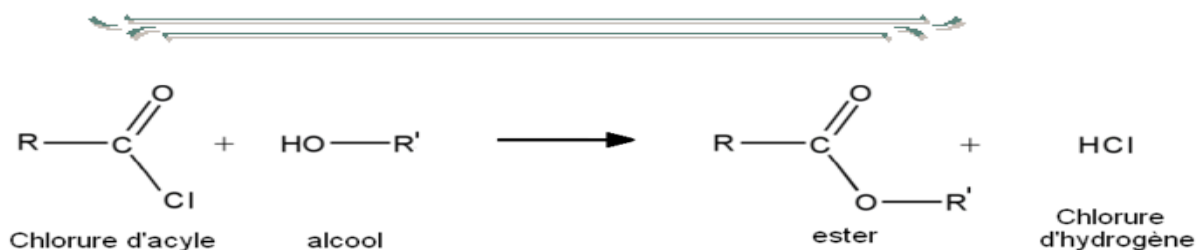


Figure XXXII : Réactions à partir des chlorures d'acyles

- À partir des anhydrides d'acide²⁵⁷ :

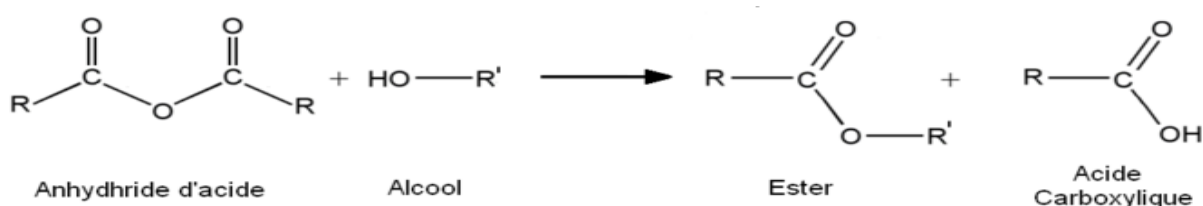


Figure XXXIII : Réactions à partir des anhydrides d'acide

❖ Avantage :

- Ces réactions sont totales.
- Elles sont en général relativement rapides, mais nécessitent assez régulièrement une catalyse. Les catalyseurs ne servent qu'à activer et rendre encore plus réactif le dérivé d'acide. Typiquement, dans le cas de l'utilisation d'un chlorure d'acyle, les catalyseurs utilisés sont la pyridine ou la triéthylamine (qui jouent alors le rôle de piège à HCl).

❖ Inconvénient :

- Les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acides réagissent facilement avec l'eau (ils s'hydrolysent très facilement). Cela oblige à prendre des précautions de manipulation (éviter tout contact avec les muqueuses).
- Bien qu'à la base, les réactions soient totales, le rendement n'est pas de 100 %. En effet, une fois la réaction faite, il faut extraire l'ester du milieu, et les étapes pour y arriver sont généralement des équilibres physico-chimiques.

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



➔ **Les réactions à partir de chlorures d'acyles sont vives** : on a besoin de refroidir le mélange. On a de plus besoin de piéger le HCl formé :

1. En utilisant par exemple une base telle la pyridine ou la tri éthylamine.
2. Un piège constitué d'un flacon contenant de la soude.

➔ **Les réactions à partir d'anhydrides sont moins vives et moins rapides** (les anhydrides sont moins réactifs) : En industrie, on utilise donc plutôt la voie des acides carboxyliques, plus facile dans la mise en œuvre. Cependant, dans le cas de l'industrie pharmaceutique ou cosmétique, les chlorures d'acyle ou les anhydrides peuvent être utilisés car les produits sont à haute valeur ajoutée.

Mécanismes :

✓ **À partir des chlorures d'acyle** ²⁵⁸:

❖ **1^{re} étape** : addition nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acyle.

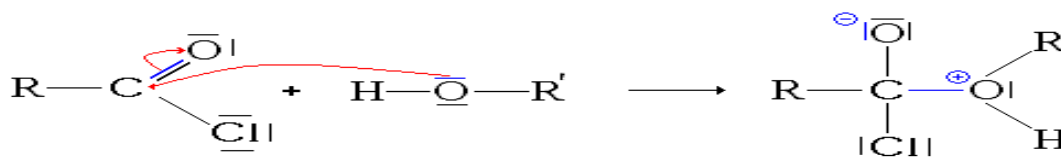


Figure XXXIV : addition nucléophile

❖ **2^e étape** : départ de HCl

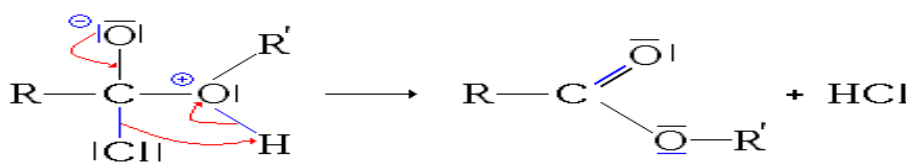


Figure XXXV : départ de HCl

²⁵⁸ Lionel Breton chimie organique 2ème édition Ed Marketing-groupe –SIGMA, ISBN 2-7298-4211-4, page 138(1987)



✓ À partir des anhydrides d'acide :

❖ 1^{re} étape : addition nucléophile de l'alcool sur l'anhydride.

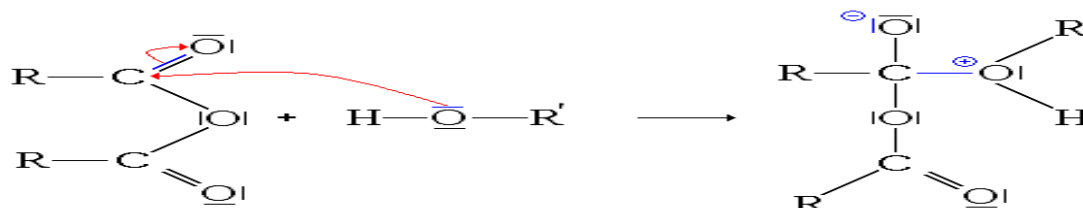


Figure XXXVI : addition nucléophile

❖ 2^e étape : départ de RCOOH.

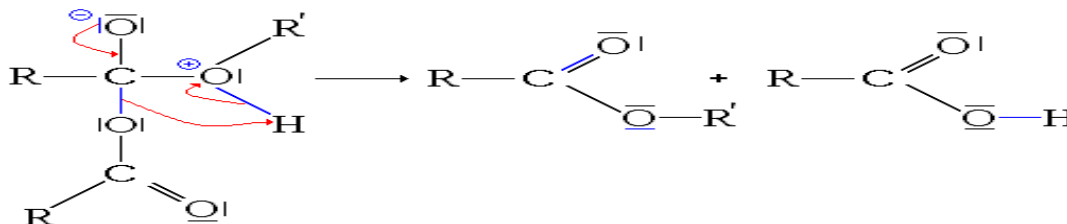


Figure XXXVII : départ de RCOOH

✓ Synthèse à partir d'autres esters (Trans estérification) :

La transestérification transforme un ester et un alcool en un autre ester et autre alcool.

Un acide ou une base est souvent utilisé comme catalyseur.

Réaction :



Figure XXXVIII : Réaction synthèse à partir d'autres esters

1) Utilité :

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



La transestérification est utilisée dans la fabrication du polyester et du biodiesel. C'est aussi le mécanisme qui permet l'épissage des introns lors de la maturation des ARNm.

✓ **Polymérisation par transestérification :**

La transestérification est une méthode qui est couramment utilisée pour la synthèse du poly (éthylène téréphtalate) (PET). En 1975, un brevet publié par Coquard et al. ²⁵⁹ fait état de la synthèse du PBS à partir du succinate de diéthyle et du BDO en présence d'acétate de zinc et de trioxyde d'antimoine comme catalyseurs. Ils ne donnent pas d'information sur la masse molaire du produit obtenu mais l'objectif était d'obtenir un matériau qui puisse être utilisé comme fils de suture.

✓ **Taux de Gonflement ²⁶⁰ de la résine**

Le caractère hydrophile des résines due aux groupes hydroxyles portés par les chaînes qui sont responsables de la pénétration du solvant aqueux dans la résine. Les motifs polymériques non chargés ont tendance à expulser l'eau. La réticulation chimique entre les chaînes des polymères réduit le taux de gonflement et la taille des pores qui est inversement proportionnelle à la quantité des réticulant.

La mesure du taux de gonflement se fait par pesée de la résine hydratée et essuyée rapidement entre deux feuilles de papier filtre, soit P_G le poids de la résine hydratée (mg).

Après séchage, nous obtiendrons le poids de la résine déshydratée, soit P_S le poids de la résine sèche (mg) et P_G le poids de la résine gonflée. Le taux de gonflement est calculé en utilisant l'équation suivante :²⁶¹

$$\tau = \frac{P_G - P_S}{P_S}$$

Les hydrogels sont capables de subir diverses déformations voire dégradation dues à de nombreux facteurs²⁶². La température et le pH sont deux facteurs d'intérêt intenses de

²⁵⁹ Coquard J, Sedivy P, Verrier J, Ruaud M. Method of replacing or repairing the body with bioresorbable surgical articles. U.S. Patent 3883901, 1975.

²⁶⁰ I. Ismi et al, Behaviour of sodium polyacrylate in contact with aqueous solutions in the absence and the presence of ions metal (Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+}), J. Mater. Environ. Sci. 6 (4) (2015) 1060-1067.

²⁶¹ Liu M., Guo T., J. App. Poly. Sci., 82, Preparation and Swelling Properties of Crosslinked Sodium Polyacrylate (2001) 1515-1520

²⁶² S.K. De, N.R. Aluru, Member IEEE, B. Johnson, W.C. Crone, D.J. Beebe, Member IEEE, and J. Moore, "Equilibrium Swelling and Kinetics of pH-Responsive Hydrogel: Models, Experiment and Simulations" Journal of Microelectromechanical Systems, Vol. 11, N° 5, (2002)

Pollution Hydrique et L'action d'Adhésion Antibactérienne des Polymères Phénoliques



recherche, principalement en raison de leur importance dans les systèmes biologiques. Les hydrogels sensibles aux variations de pH contiennent des groupements acides ou des groupements basiques qui libèrent ou acceptent des protons en fonction du pH de l'environnement^{263,264}. Les hydrogels contenant des fonctions acides gonflent davantage dans les milieux à pH élevé, et l'inverse est vrai avec des hydrogels contenant des groupements basiques²⁶⁵. Les hydrogels sensibles aux variations de la température dits thermosensibles sont particulièrement intéressants pour des applications médicales. Ces hydrogels changent de phase et de structure lorsqu'ils sont exposés à une température critique. L'examen de l'effet de la présence des contre ions sur la capacité d'absorption maximale a permis de conclure que la présence des cations mono ou divalents dans la solution absorbée entraîne une réduction du taux d'absorption maximal du polymère au fur et à mesure que la concentration en cations augmente²⁶⁶.

²⁶³] Ronny R, Declercq and Eric J. Goethals, American Chemical Society 1109-1113, (1992).

²⁶⁴] K. Naraghi, N. Sahli, M. Belbachir, E. Franta, P. Iutz, Polym. Int. 51, 912-922, (2002).

²⁶⁵] H. Katono, K. Sanui, N. Ogata, T. Okans, Y. Sakurai, J. Polym. 23, 1179, (1991).

²⁶⁶ H. Bahaj, Comportement du Gonflement d'un Polymère Superabsorbant vis-à-vis de l'Eau dans un Sol Sableux, published by EDP Sciences, (2009).



Cette partie se compose de deux chapitres principaux:

Le premier est consacré au monomères (phénol ,toluène ,p-toluidine ,p-acide phénol, résorcinol, hydroquinone et le D-glucose) utilisés et à la synthèse et caractérisation chimique et spectroscopique par une analyse physicochimique (IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C et DSC) des oligomères :[**poly para phényle, poly para toluène-D-glucose , le poly para phénol-D-glucose tridimensionnels et cyclique, Poly (acide 4-hydroxyle benzoïque) linéaire et cyclique ,poly (résorcinol formol) linéaire et cyclique [4]arène , poly(p-Acide phénol D-glucose linéaire et cyclique[4]arène ,p-toluidine-D-glucose ainsi que l'estérification de quelques oligomères synthétisés**]

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'activité antibactérienne de ses monomères et résines synthétisées (analyse bactériologique pour déterminer l'effet des oligomères synthétisées sur les bactéries indicatrices de contamination dans l'eau.)

Synthèse et analyse spectroscopiques :

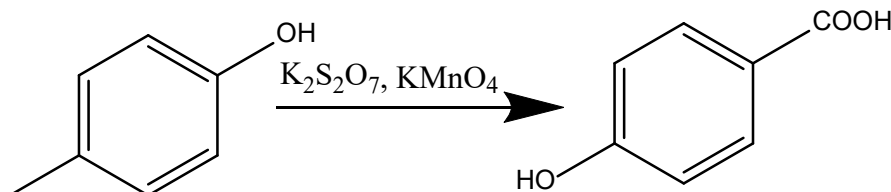
Les produits et les réactifs commerciaux ont été utilisés sans purification. Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte.

La purification des produits synthétisés a été effectuées en utilisant le choix du bon et du mauvais solvant, le pH et les points de fusion ont été mesurés successivement sur un appareil de pH-mètre « Type HANNA pH 210 ; Instruments Microprocesseur pH Mètre » et le banc Kofler « SYSTEM KOFLER ; TYPE WME » est constitué d'une plaque de métal inoxydable soumise à un gradient de température imposé par un système de chauffage électrique interne. La température est croissante de la droite vers la gauche et s'étend approximativement de 45 à 260 °C. Les analyses chromatographies CCM ont été réalisées sur plaques gel de silice (Merck) ; Les polymères ont été aussi caractérisés par spectroscopie FT-IR balayée sur un spectromètre SHIMADZU en utilisant des pastilles de KBr à des nombres d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} ; Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) et du carbone (RMN ^{13}C) ont été enregistrés dans un spectromètre Broker à 300 MHz, dans des solutions déterrées Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au chloroforme (7.26 ppm) , au méthanol (3.30 ppm), éthanol(1.12) ,acétone (2.1) , THF(1.88),DMSO(2.52).À la température ambiante en utilisant du tétra méthyle silane (TMS) comme étalon interne dans ces cas. L'analyse thermique (DSC) de poly (pAP-DG) a été effectuée sur un appareil de calorimétrie à balayage différentiel (200 PC NETZCH, 204F1PHONIX 240-12-0110-L DSC) et les mesures ont été effectuées à une vitesse de chauffage de 10 ° C / min sous débit d'azote de 50 cm^3 / min

I. Synthèse et caractérisation spectroscopiques des monomères:

I.1. Para- hydroxyle benzoïque acide

A. Schémas réactionnel :



B. Spectre IR du monomère p-acide salicylique :

Le spectre IR dans la **Figure I.1** montre des bandes d'absorptions caractéristiques du monomère *p*-HBA, et leurs attributions sont représentées par la figure et le **Tableau I.1**.

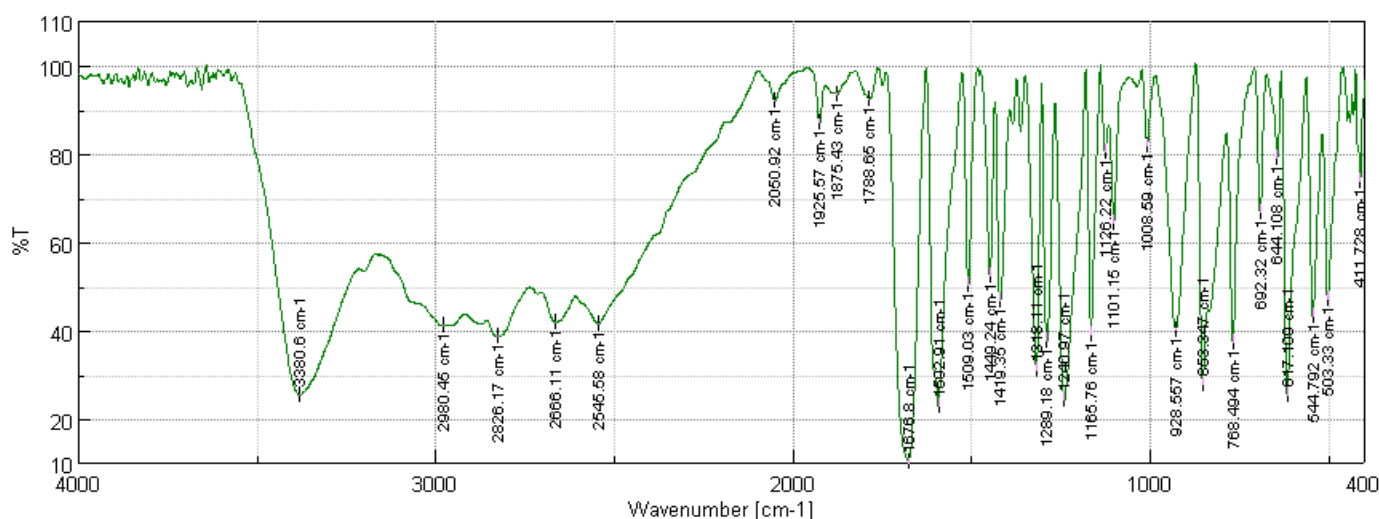


Figure I.1. Spectre IR du p- hydroxyle benzoïque acide

Tableau I.1. Différentes bandes d'absorption IR du monomère p-HBA et leurs attributions

Bandes D'absorption (Cm ⁻¹)	Attributions
3380.6 (large)	Vibration d'élongation du groupement O-H (acide carboxylique)
2980-2545.28	Vibration d'élongation du groupement C-H
1788.65	Vibration d'élongation du groupement C=O
1602	Vibration de la liaison (-C=C-) aromatique

La bande large entre 3380.6 cm⁻¹ qui correspond à la fonction (-OH) elle est attribuable à la présence d'acide carboxylique.

La position de la bande d'absorption entre 2980-2545.28cm⁻¹ qui correspond à la présence -OH d'alcool et ν_{CH}

La présence de la bande d'absorption vers 1788.65cm⁻¹ qui correspond à la vibration de la liaison C=O d'acide carboxylique.

C. Analyse par spectroscopie RMN :

Pour la caractérisation par l'RMN du proton et du carbone¹³ (300MHz) le solvant utilisé est l'acétone déterré

D. RMN¹H de p-HBA

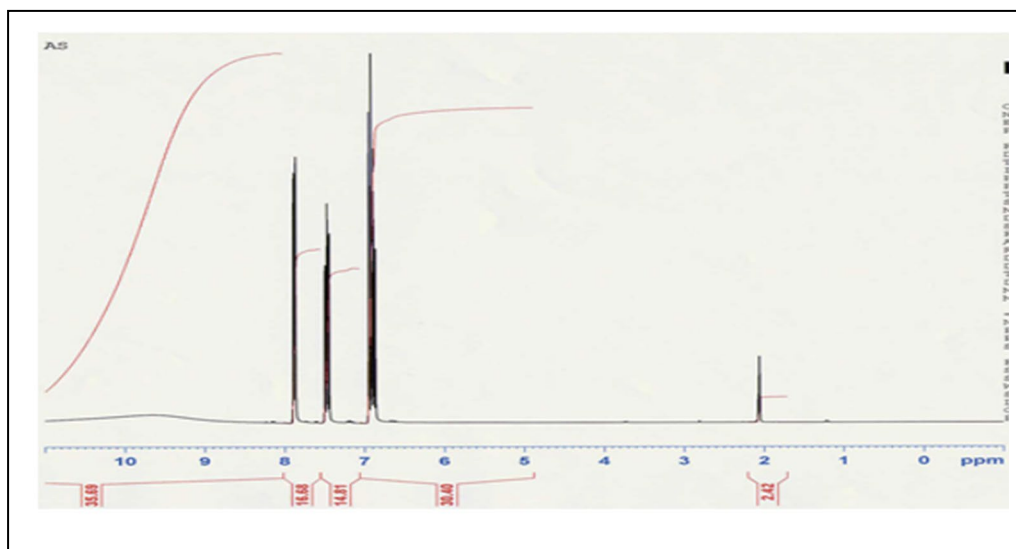


Figure I.2. Spectre RMN-¹H du monomère p-HBA

Tableau I.2. Les déplacements chimiques des différents protons sont donnés dans le tableau

Nature du proton	δ (ppm)
Proton aromatique	6.90-7.90
Proton de l'alcool aromatique	9.6
Proton de l'acide	12.50

E. RMN ¹³C de p-HBA

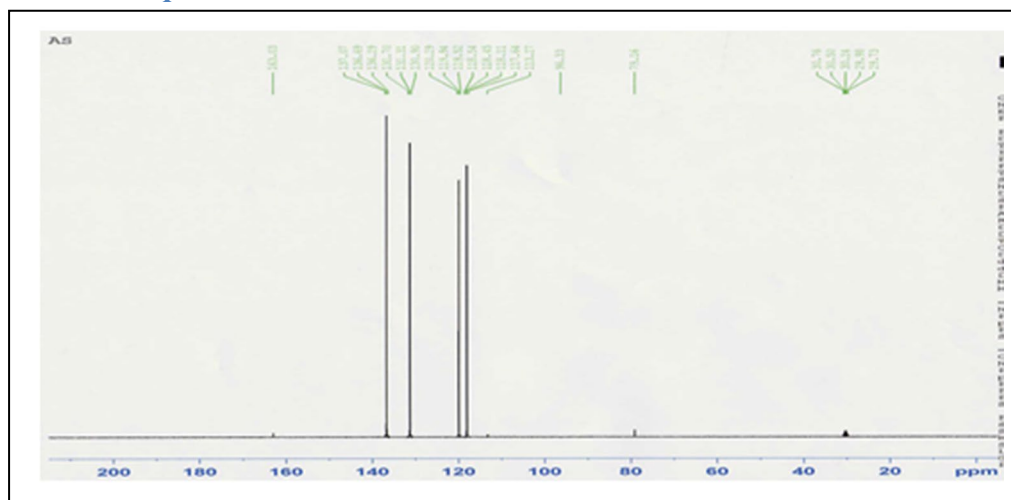


Figure I.3. Spectre RMN-¹³C du monomère p-HBA

Tableau I.3. Présente les déplacements chimiques des différents carbones du monomère p-HBA

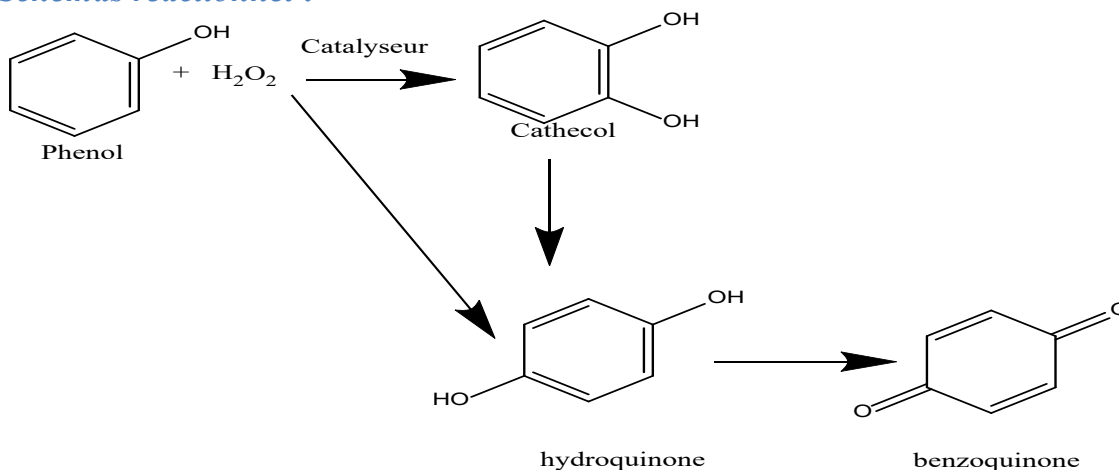
Nature du carbone	δ (ppm)
Carbone aromatique	118-120
Le carbone lié au groupement hydroxyde	132
Le carbone lié à l'acide	139

✓ Interprétation :

La présence et la conservation du groupement hydroxyle du phénol et de l'acide carboxylique peut attribuer à ce monomère une affinité vis à vis des bactéries pathogènes

I.2. Le para-hydrox phénol (l'Hydroquinone) :

2.1. Schémas réactionnel :



2.2. Spectre IR du monomère p-HQ

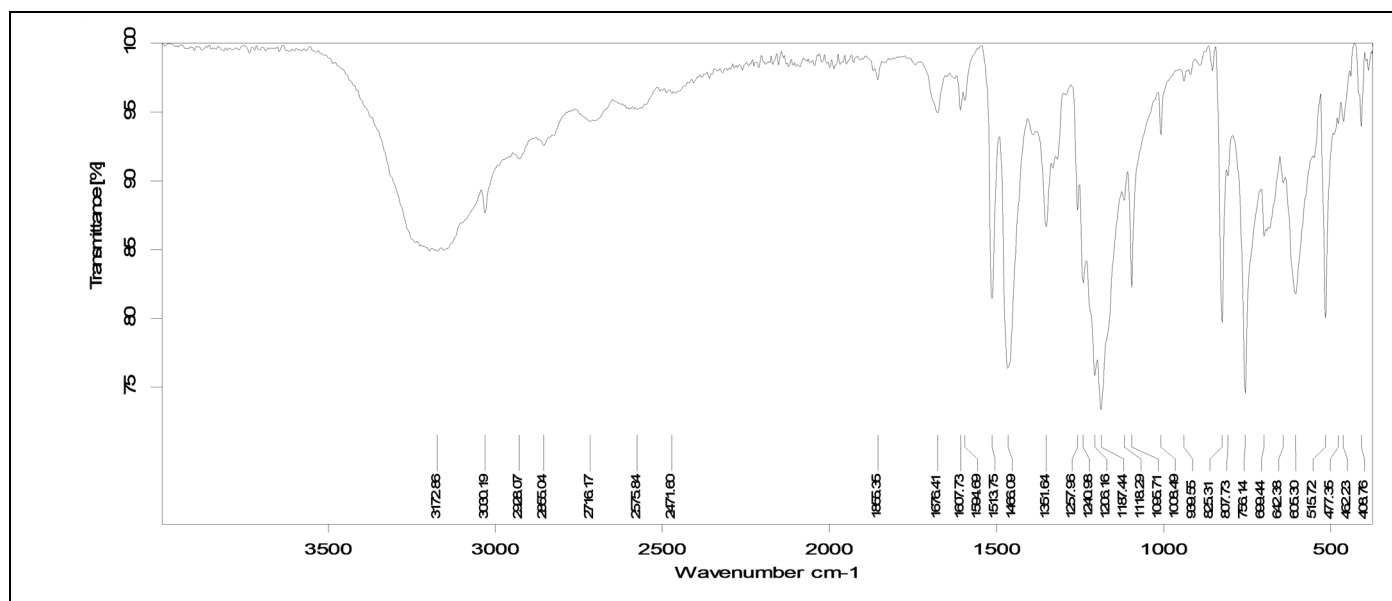


Figure I.4. Spectre IR du monomère p-HQ

Les Bandes de vibration caractéristique ainsi que les déplacements chimiques pour ce monomère se résume comme suit : (les spectres d'estimations sont montrés en annexe II)

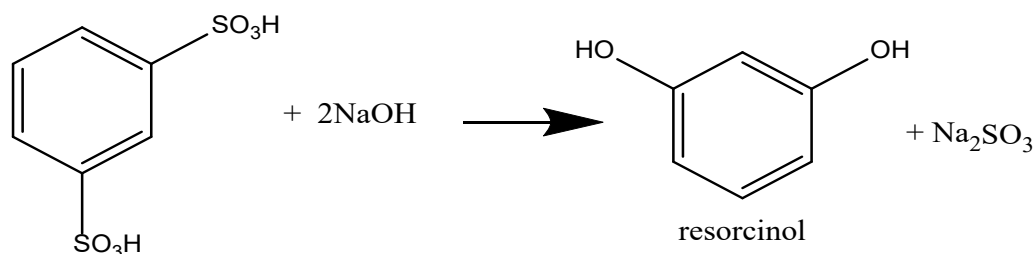
$\nu_{C=C}=1676.41-1607.73$; $\nu_{C-H}=2928.07-2855.04$; $\nu_{C-H}=1466.09-1513.75$; $\nu_{O-H}=3172.86$ et $\delta_{OH}=1351.54$

RMN¹H (ppm): $\delta = 9-8.1(-OH)$, $7.0-6.25 (Ph-H)$,

RMN-¹³C (ppm): $\delta = 160-148.0$ pour le carbone lié à l'hydroxyle, $103-130$ pour le carbone phénolique,

2.3. Le méta hydroxyle phénol (Résorcinol):

A. Schémas réactionnel :



B. Caractérisation par IR et RMN :

Leurs caractérisations par IR, l'RMN du proton et du carbone¹³ sont récapitulé :

IR (cm⁻¹): $\nu_{C=C}=1607$; $\nu_{C-H}=2928.07-2855.04$; $\nu_{O-H}=3255$ et $\delta_{OH}=1351$;

RMN¹H (ppm): $\delta = 9-8.1 (-OH)$, $\delta = 6.27-6.51 (Ph-H)$, $\delta = 7.05 (H \text{ en para substitué})$

RMN-¹³C (ppm): $\delta = 103.6-108.5$ (Carbone aromatique position ortho et para)

$\delta = 131.5$ (Carbone aromatique position méta)

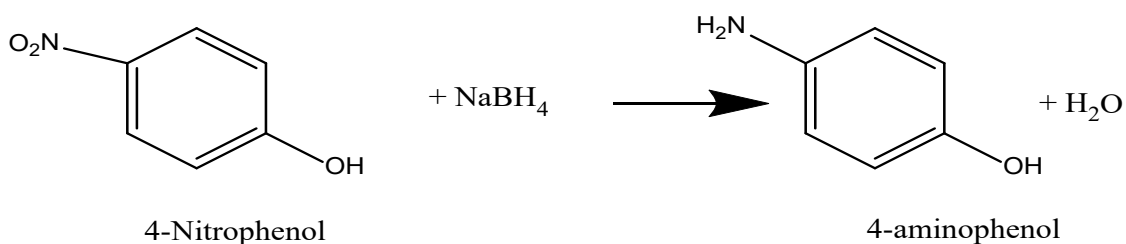
$\delta = 159.9$ (Carbone aromatique contenant le groupement hydroxyle)

✓ Interprétation :

Les deux groupements fonctionnels sont conservés.

2.4. Le para amino phénol

A. Schémas réactionnel :



B. Caractérisation par IR et RMN :

Leurs caractérisations par IR, l'RMN du proton et du carbone13 sont résumés :

IR (cm^{-1}) : $\nu_{\text{N-H}}=3407$; $\nu_{\text{C=C}}=1607$; $\nu_{\text{C-H}}=2928.07-2855.04$; $\nu_{\text{O-H}}= 3255$ et $\delta_{\text{OH}}=1351$;

RMN¹H (ppm): $\delta = 9-8.1$ (-OH), $\delta = 6.64-6.80$ (Ph-H), $\delta_{\text{-OH}} = 9.44$ et $\delta_{\text{-NH}_2} = 5.50$

RMN-¹³C (ppm): $\delta = 116.7$ (Carbone aromatique position ortho para port à -OH)

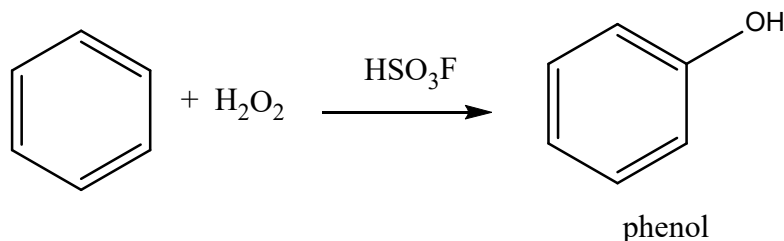
$\delta = 116.2$ (Carbone aromatique libre position méta)

$\delta = 141.9$ (Carbone aromatique contenant le groupement amine)

$\delta = 148.5$ (Carbone aromatique contenant le groupement hydroxyle)

2.5. Hydroxyle benzène (phénol)

A. Schémas réactionnel :



B. Caractérisation par IR et RMN :

Leurs caractérisations par IR, l'RMN du proton et du carbone13 sont récapitulé :

IR (cm^{-1}) : $\nu_{\text{C=C}}=1607$; $\nu_{\text{C-H}}=2928.07-2855.04$; $\nu_{\text{O-H}}= 3255$ et $\delta_{\text{OH}}=1351$;

RMN¹H (ppm): $\delta = 9.0$ (-OH), $\delta = 6.84-6.93$ (Ph-H), $\delta = 7.24$ (H en position para)

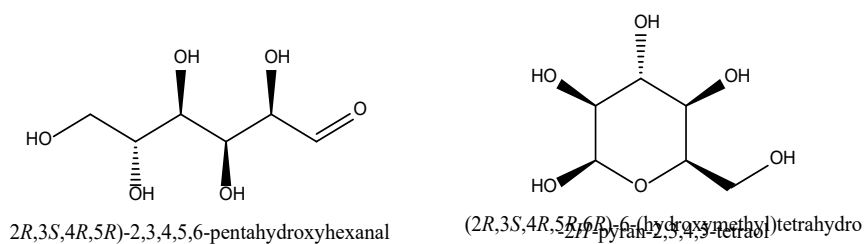
RMN-¹³C (ppm): $\delta = 115.9-121.3$ (Carbone aromatique position ortho et para)

$\delta = 130.1$ (Carbone aromatique position méta)

$\delta = 158.5$ (Carbone aromatique contenant le groupement hydroxyle)

2.6. (2R, 3S, 4R, 5R)-2, 3, 4, 5, 6-pentahydroxyhexanal (D-glucose)

A. Structure



B. Spectre IR de monomère D-Glucose

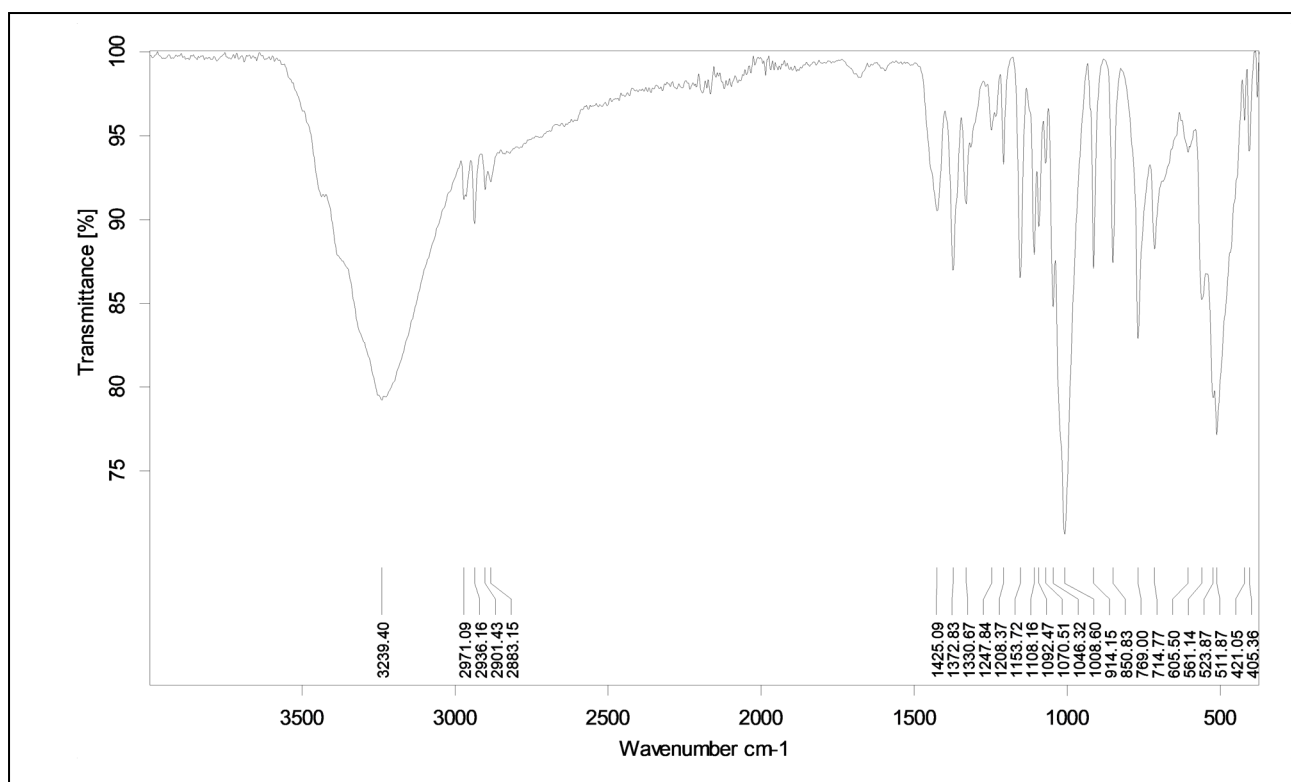


Figure I.5. Spectre IR du D-glucose

Le spectre IR dans la figure I.4 montre des bandes d'absorptions caractéristiques du monomère d-glucose, et leurs attributions sont représentées ci-dessous.

IR (cm⁻¹) : $\nu_{C=O}$ =1045.32 ; ν_{C-H} =2971.09-2883.15 ; ν_{O-H} = 3232.40 et δ_{OH} =1353,32 ;

C. Caractérisation par RMN :

Leurs caractérisations par l'RMN du proton et du carbone13 sont récapitulées :

RMN¹H (ppm): δ = 3.94-5.18(-OH), δ = 3.50-4.36 (H aliphatique), δ = 9.72(H de l'aldéhyde)

RMN- ^{13}C (ppm): $\delta = 88.6\text{--}72.3$ (Carbones liés au groupement hydroxyle)

$\delta = 64.4$ ($-\text{CH}_2$)

$\delta = 208.0$ (Carbone du carbonyle $\text{C}=\text{O}$)

✓ **Interprétation :**

La présence de la fonction aldéhyde confère à ce monomère son utilisation dans la réaction de polymérisation en remplaçant le formaldéhyde.

II. Synthèse et caractérisation physico-chimiques des oligomères:

II.1. Matériels et produits :

Les produits et les matériels utilisés sont résumés dans le tableau annexe III. Ainsi que le montage utilisé durant toutes ces expériences sont montrées par la **Figure I.6**

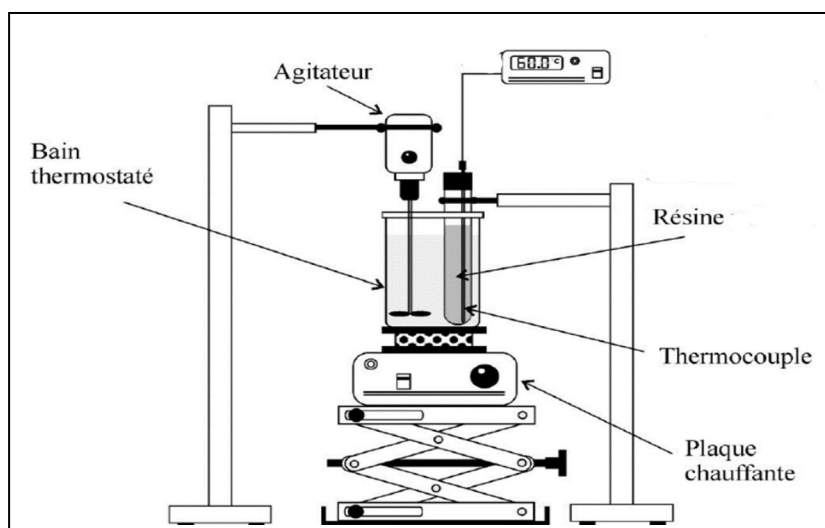


Figure I.6: Montage Expérimental de la Synthèse

II.2. Synthèse et caractérisation du polymère Poly (p-phényle):

A. Schémas réactionnel :

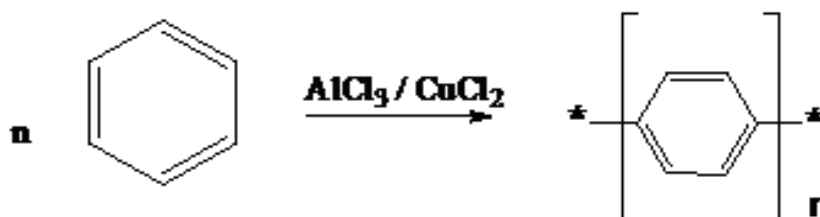


Figure I.7 : Réaction du poly p-phényle

B. Mode Opératoires:

Poly (4-Phényle) composé préparé à partir du benzène en présence de CuCl_2 et AlCl_3 anhydre la réaction est sous atmosphère inerte à 80°C . le poly (p-phényle) la résine a été récupérée après élimination de tout le solvant par évaporation. Le produit a été lavé plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à ce que le pH de la solution soit neutre. Nous obtenons la résine « après réticulation » sous forme d'un solide brun dur, insoluble dans tous les solvants utilisés; $\text{Rdmt} = 56\%$ La représentation schématique de la préparation de la résine est illustrée à la (Figure I.7)

C. Spectre IR du Polymère Poly Para Phényle :

Le spectre IR représenté dans la Figure I.7 montre des bandes caractéristiques de la résine Poly (p-phényle) ; leurs attributions sont données sur le Tableau I.4

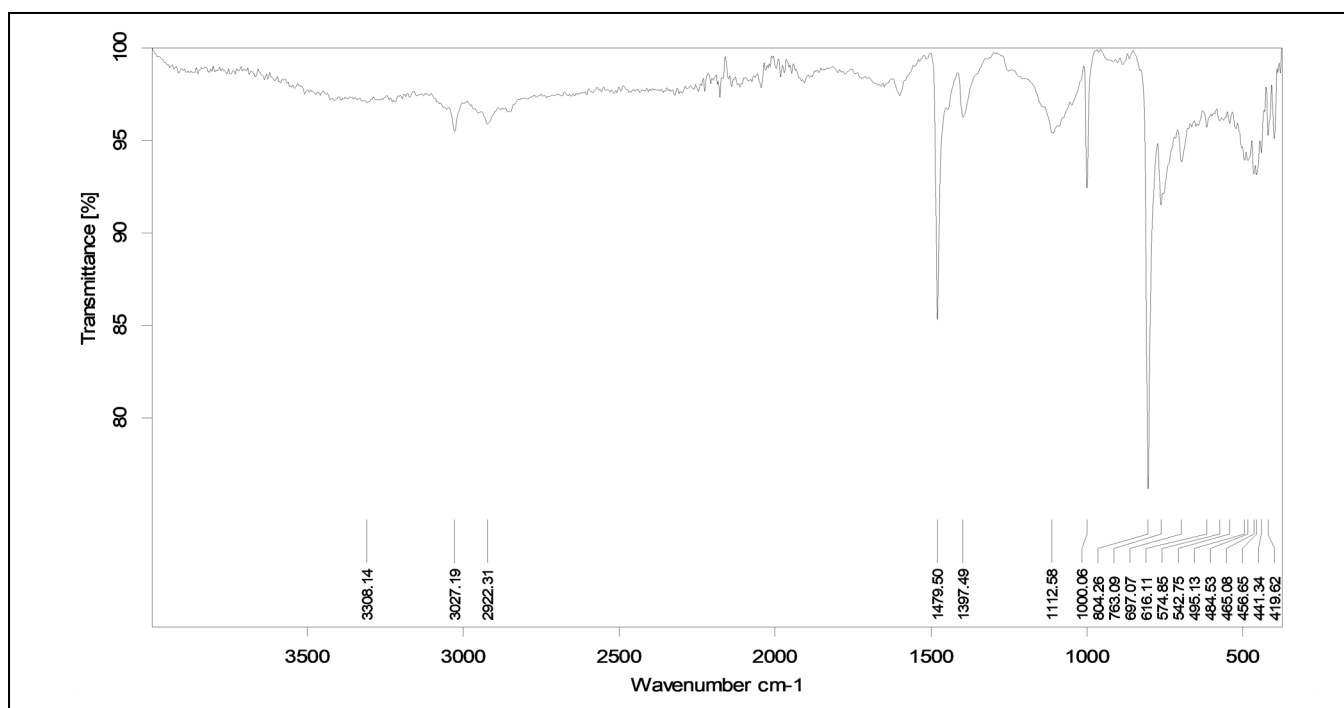


Figure I.7 : Spectre IR du Polymère Poly Para Phényle

Tableau I.4 : Différentes bandes d'absorption IR de la résine Poly (p-phényle) et leurs attributions

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
ν_{CH}	3027-2922	Aromatique
$\nu_{\text{(C=C)}}$	1479.50	Cycle benzénique
$\nu_{\text{C-C}}$	1379.49	Entre deux cycles benzéniques
$\delta_{\text{ip(CH)}}$	1112.58-1000.06	Aromatique

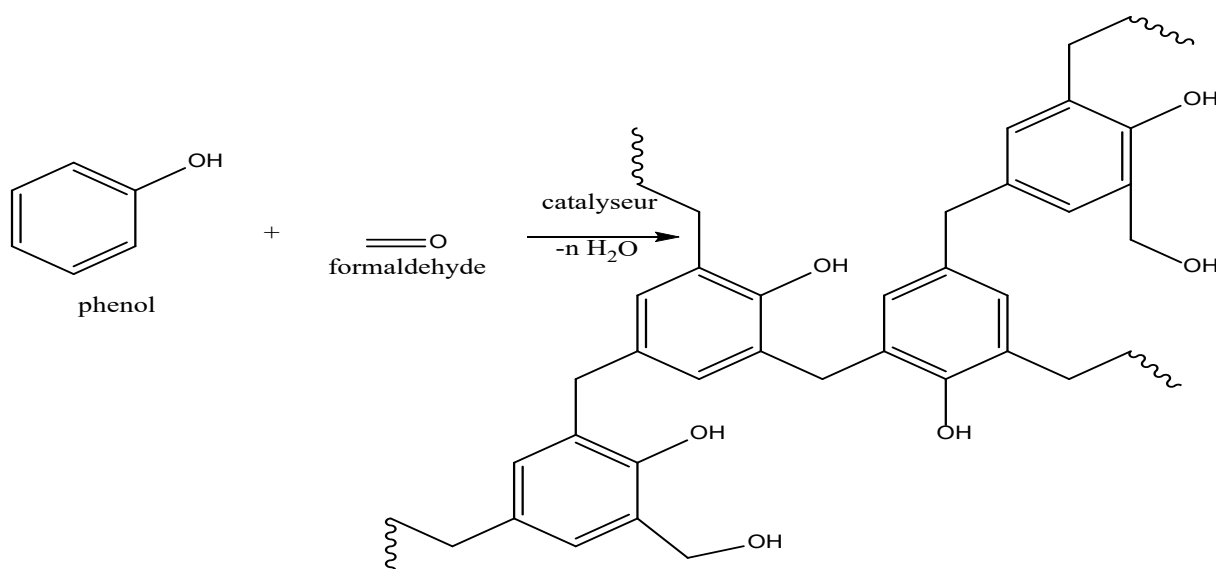
$\delta_{op(CH)}$	804,26	Para substitué (2H adjacent)
δ_{sp2-H}	670-616.11 793-804	Liaison aromatique monosubstitué du benzène

✓ *Interprétation des résultats:*

Les deux bandes d'absorptions situées à 1479,50 et 2922-3027 cm^{-1} qui correspondent respectivement à la vibration d'élongation du groupement C=C conjugué et C-H indiquant la présence d'aromaticité et la polymérisation justifiant par la position para occupé du benzène

II.3. Synthèse et caractérisation des polymères Novolaque tridimensionnel en présence de catalyseur écologique:

A. Schémas réactionnel :



B. Mode Opératoires:

Une quantité de catalyseur écologique a été introduite dans un ballon tricol muni d'un Dean Starck avec (0,9mole) de formaldéhyde, puis (1 mole) de phénol a été ajouté. Le mélange est chauffé au reflux pendant plusieurs heures à 100°C à l'aide d'un thermocouple. En conséquence, il devient sans couleur et séparera en deux phases. La récupération du catalyseur est faite par solubilisation total de la phase visqueuse dans un solvant approprié Ensuite, l'eau restante sera enlevée jusqu'à ce que la température de la résine atteigne 100-110°C. Finalement, un mélange visqueux incolore sera obtenu. Avec un rendement de (Rdmt =30 %) et une masse moyenne approximative ($M_n = 410$ g/mol).

C. Procédé de durcissement de la résine phénolique :

Puisque le Novolaque contient les groupes réactifs du méthylol en molécule, il est durci (réticulé) par chauffage à la température de 150°C. Le produit résultant est un solide dur et insoluble dans tous les solvants alors que la résine du Novolaque ne peut pas être durcie par elle-même. Un agent de réticulation [l'Hexaméthylène Tétra amine] est nécessaire avec un chauffage à 110°C pendant 10 mn. (Mécanisme réactionnel) Annexe IV.

D. Caractérisation par spectroscopie IR :

Le spectre IR du novolaque est montré dans la (Figure I.8) est la majorité des bandes sont résumé dans le Tableau I.5.

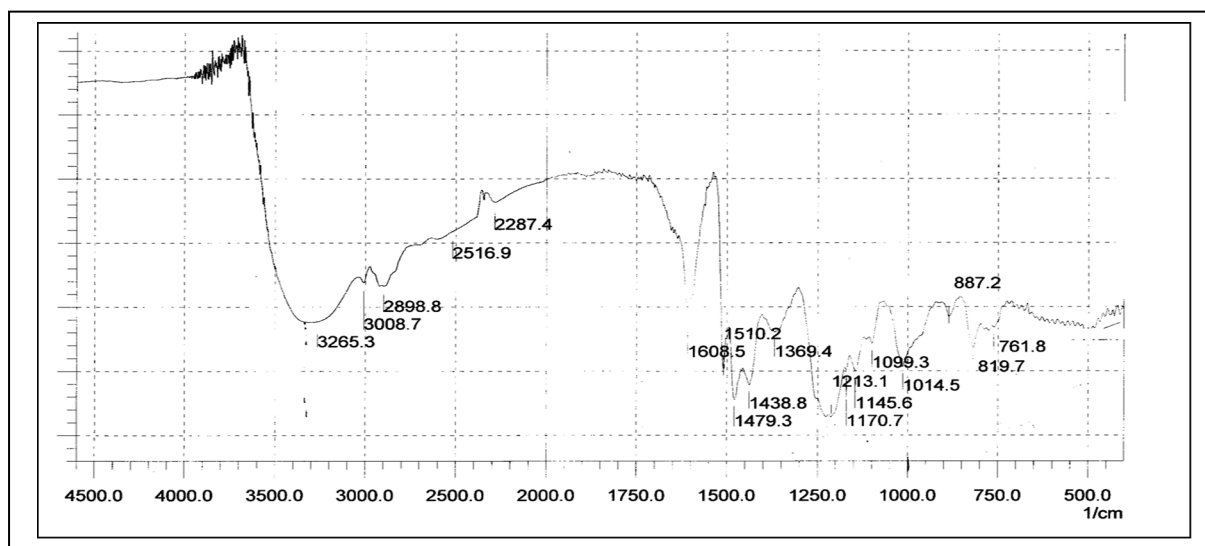


Figure I.8: Spectre IR du NE

Tableau I.5: Assignment des Bandes du NE en IR

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
ν_{OH}	3265.3	Bande d'OH libre
ν_{CH}	3008.7	Aromatique
ν_{CH_2}	2898.8	Aliphatique
$\nu_{(C=C)}$	1608,5	Cycle benzénique
$\nu_{(C=C)}$	1510.0	Cycle benzénique
$\delta_{(CH_2)}$	1438.8-1479.3	Pont méthylénique
$\delta_{ip(OH)}$	1369.3	Phénolique
$\nu_{ip(C-O)}$	1213	Phénolique



$\delta_{ip(CH)}$	1445.6-1170.7	Aromatique
$\delta_{op(CH)}$	819,7	Para substitué
$\delta_{op(CH)}$	761.8	Ortho substitué

E. Caractérisations par spectroscopie RMN du proton

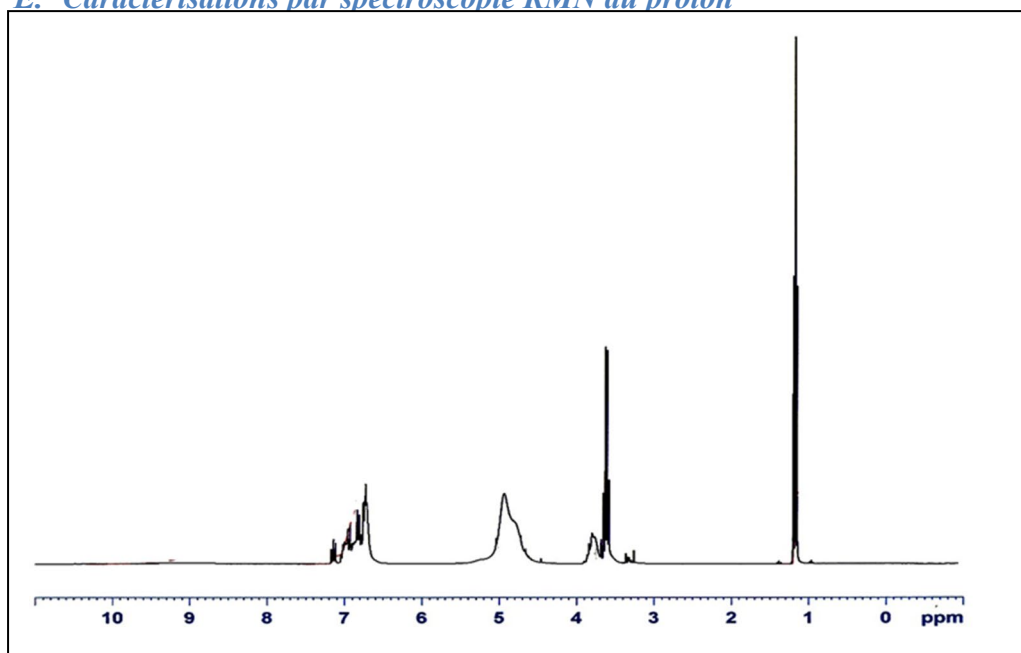
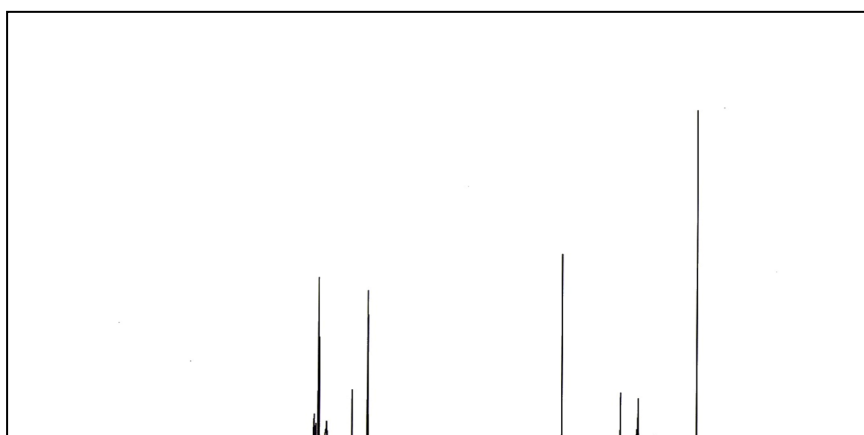


Figure I.9: Spectre RMN H^1 du NE

Tableau I.6 : déplacement chimique des différents protons présent dans le Novolaque en solution dans $CDCl_3$ d'après RMN H^1 .

δ (ppm)	Attribution
6,5-7,3 (Multiplet)	Proton du cycle phénolique
5.0 (Singulier)	Proton d'hydroxyde
3.3-3.9 (Multiplet)	Combinaison entre (o-o) ; (o-p) et (p-p) du Pont méthylène

F. Caractérisations par spectroscopie RMN ^{13}C



Figures I.10 : Spectre ^{13}C du NE

Tableau I.7 : Déplacement chimique des différents carbones présent dans le Novolaque en solution dans CDCl_3 d'après RMN ^{13}C .

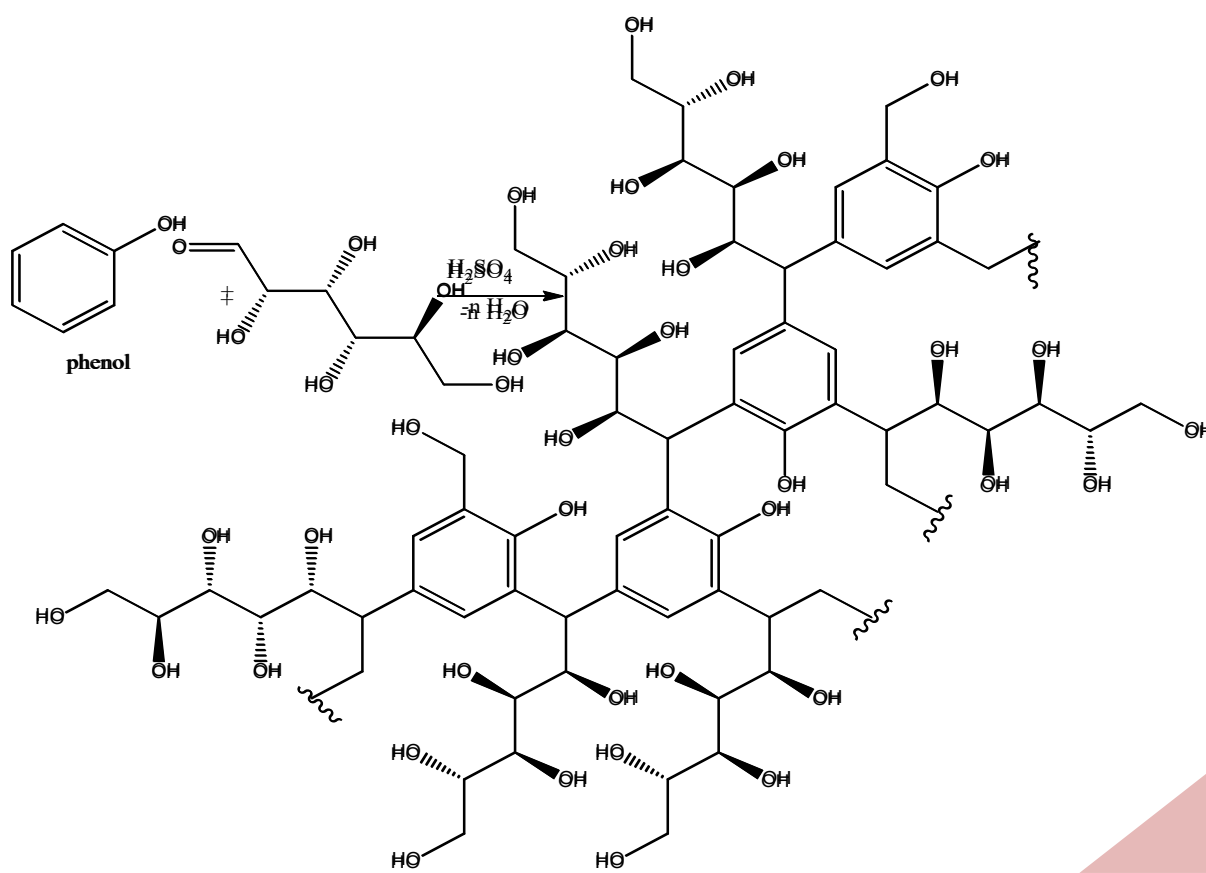
δ (ppm)	Attribution
152	Hydroxyde
130,1	Aromatique lié au $-\text{CH}_2-$; carbones lié au protons du cycle
30-40	Pont méthylène
118-120	Carbones non protonés du cycle

✓ **Interprétation :**

Par comparaison entre les spectres IR et RMN du Novolaque en présence de la Maghnit ^+H comme catalyseur au lieu de l'acide salicylique l'identité était bien lisible

II.3. Synthèse et caractérisation de la résine poly para phénol-D-glucose

A. Schémas réactionnel



B. Mode Opératoires:

Dans un ballon tri cols, équipé d'un réfrigérant à reflux et un thermocouple, on introduit (0.1 mole) de phénol 99,5% et (0.05 mole) de D-glucose, après dissolution du mélange la température est réglée à 120°C, on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 1 heure et à l'aide d'une ampoule à coulée on ajoute goutte à goutte d'acide concentré ensuite on laisse le mélange sous agitation et chauffage, après 2 heures on récupère le mélange. Nous avons purifié le produit de synthèse par utilisation d'acétone 99% comme solvant, ce dernier a été choisi après le test de solubilité qui est mentionné au tableau ci-dessus.

Tableau I.8: Test de solubilité sur le polymère p- P DG

Solvants	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	acétone	Et OH	THF	DMSO
solubilités	insoluble	insoluble	insoluble	soluble	soluble	soluble	insoluble

Nous faisons dissoudre le produit de synthèse dans le minimum de solvant, cette solution est remplie dans une burette, l'écoulement se fait goutte à goutte dans un bécher qui contient l'eau distillée, la résine est séchée à l'air libre et broyée enfin on obtient une poudre marronne avec un rendement de 28,85- 31 %

✓ **Application :**

On a pris 1g de la résine mis en contact avec de l'eau distillée à 25°C pendant 24 h, puis après filtration l'échantillon mis entre deux feuilles de papiers filtre on a eu le résultat suivant :

$$\tau = \frac{P_G - P_S}{P_S} = 0.289$$

Le taux de gonflement est de l'ordre de 28,9%.

C. Caractérisation par Spectroscopie IR :

Le spectre IR dans la Figure I.11. Montre des bandes d'absorptions caractéristiques de la résine poly PDG, et leurs attributions sont représentées dans le Tableau I.9.

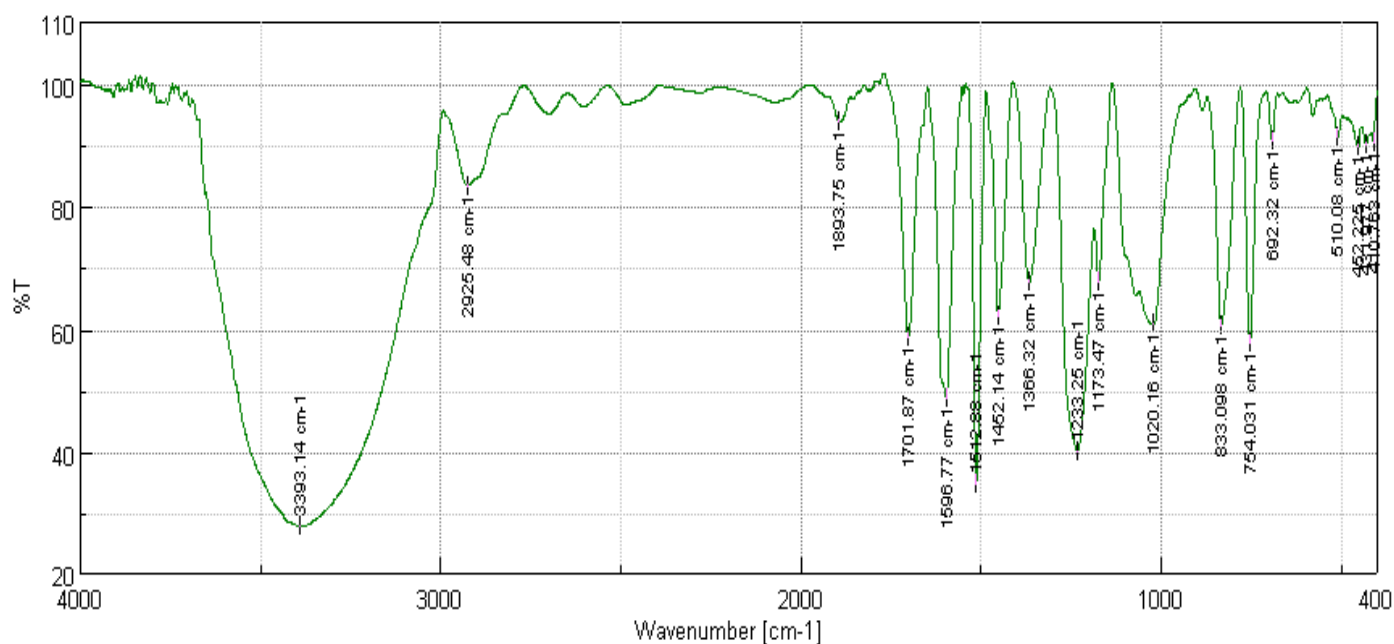


Figure I.11 : Spectre IR de la résine p-PDG

Tableau I.9 : Assignement des Bandes en IR de la p-PDG

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
ν_{OH}	3395.14	Bande de OH libre
ν_{CH}	2926.48	Aliphatique
$\nu_{(C-C)}$	1512.88	Cycle benzénique
$\nu_{(C-C)}$	1596.77	Cycle benzénique
$\nu_{(C=C)}$	1701.87	Cycle benzénique
$d_{ip(OH)}$	1366.3	Phénolique
$\nu_{ip(C-O)}$	1233.25	Phénolique
$d_{ip(CH)}$	1020.16	Aromatique, aliphatique
$d_{op(CH)}$	833.098	Para substitué
$d_{op(CH)}$	754.031	Ortho substitué

✓ Interprétation des résultats :

La bande large entre 3150-3600 cm^{-1} qui correspond à la fonction OH elle est attribuable à la présence d'alcool aromatique.

La bande de vibration de déformation 1020,16 indique la présence du groupement – CHR- (pont méthylène) qui confirme la polymérisation. La liaison C-H aromatique 833 et 754 di substituée hors du plan confirme que la polymérisation est faite dans les deux positions ortho et para

D. Analyse par spectroscopie RMN

1. Analyse RMN 1H :

Le polymère est dissous dans l'acétone. Les déplacements chimiques caractéristiques sont donnés dans le Tableau suivant :

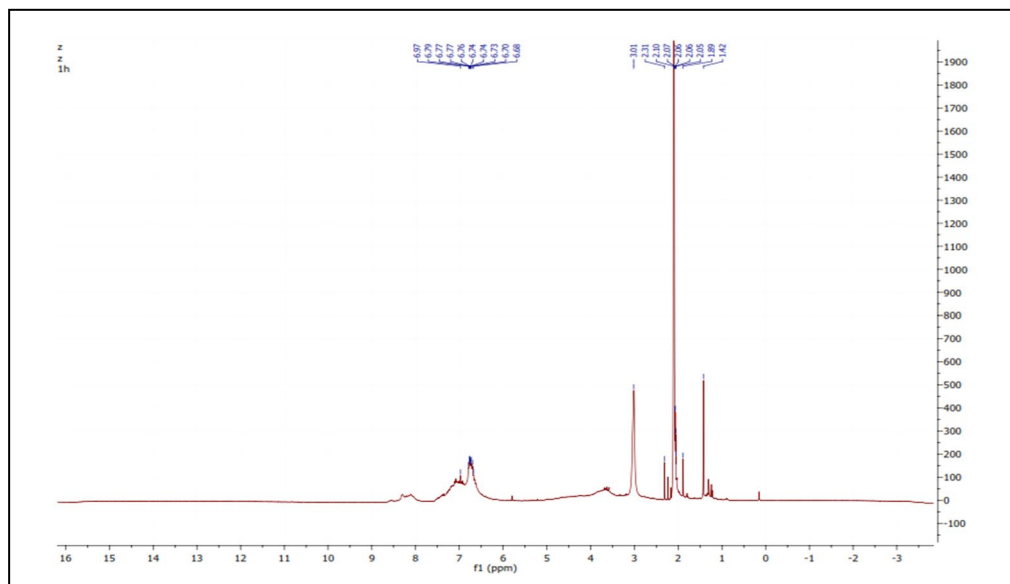


Figure I.12: Spectre RMN 1H de la Résine p-PDG

Tableau I.10: Déplacement Chimique des Protons

Structure	δ (ppm), intensité	Attribution
	(3,01,d)	H_m
	(1,42,d)	H_b
	8,3	H_a
	(6,68-6,79,m) 6,97	H aromatique Position m H aromatique Position p
	(3,8, m)	$H_{d,g,h,j}$
	(1,89-2,31, m)	H_e H_f H_i H_k

2. Analyse RMN¹³C :

RMN¹³C est parmi les techniques spectroscopiques utilisées afin de déterminer la structure de notre produit. Elle repose sur le couplage carbone proton.

L'échantillon a été dissous dans l'acétone déterré, les résultats sont portés sur le tableau ci-dessous.

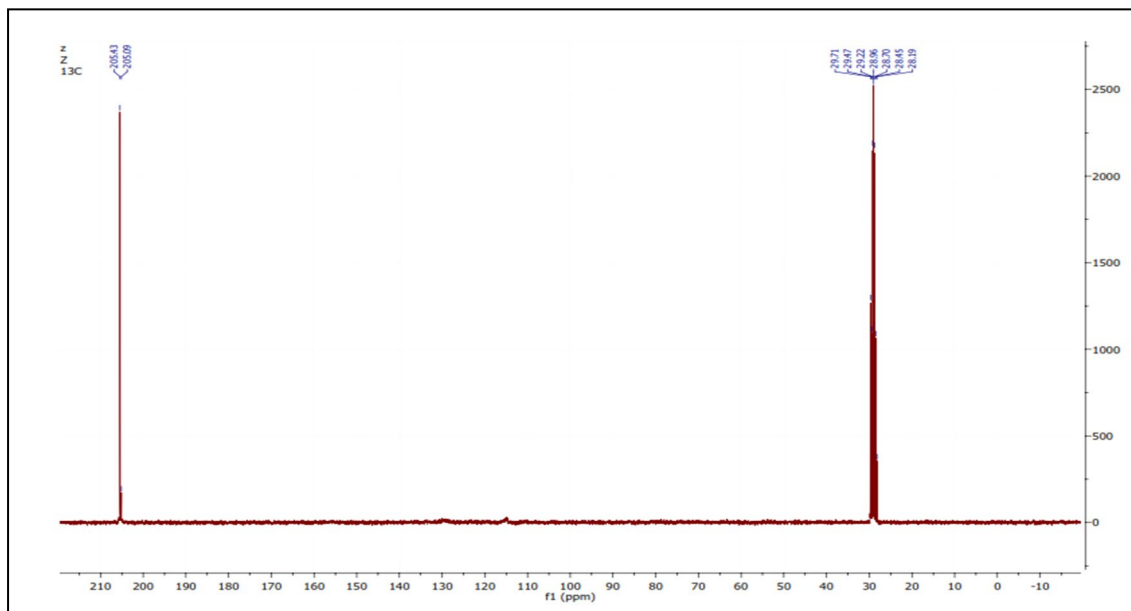


Figure I.13 : Spectre RMN¹³C de la Résine p-PDG

Tableau I.11 : Déplacement Chimique des Carbones

Structure	Attribution	(ppm)
	C_a	205.09-205,43
	C_b	28,19
	$C_{c,d,e,f}$	28,45-28,96
	C_g	130
	C_h	29,22-29,71

✓ Interprétation :

Disparition de la multiplicité du déplacement $\delta = 6.84\text{ppm}$ du proton aromatique en position ortho due au pont méthylénique confirmé par l'RMN¹³C à 115.9 ppm, ce qui prouve la réalisation de la polymérisation.

E. Analyse par DSC

Nous avons pris 9.5mg de la résine, mise dans une capsule d'appareil de type SETARAMDSC131, le test a été fait à l'université d'ORAN laboratoire du polymère. Le thermo gramme est le suivant :

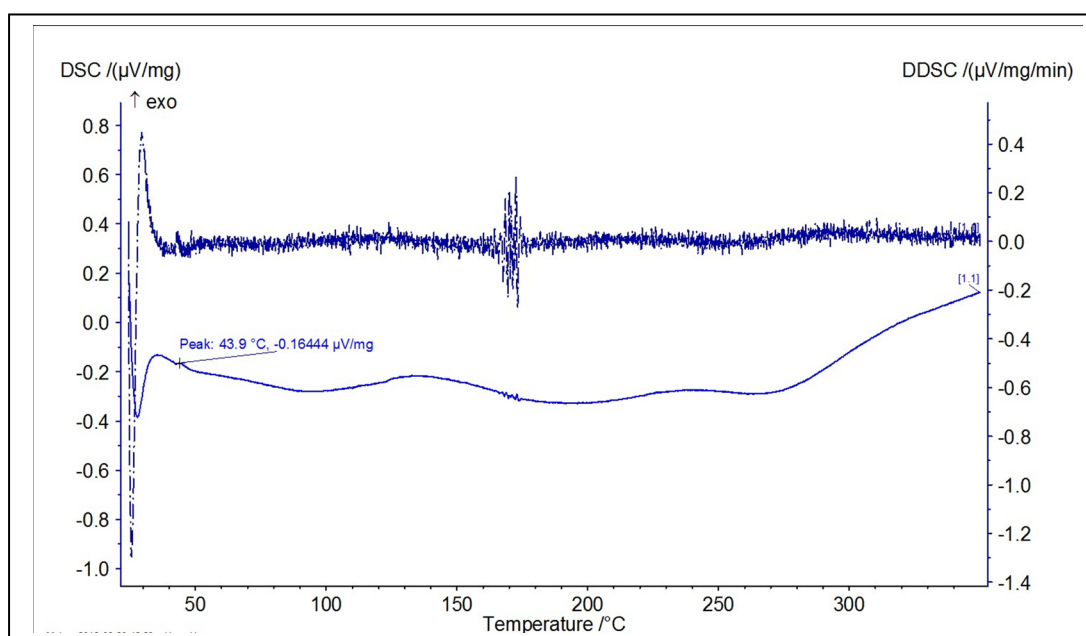


Figure I.14: Thermo gramme de la Résine p-PDG

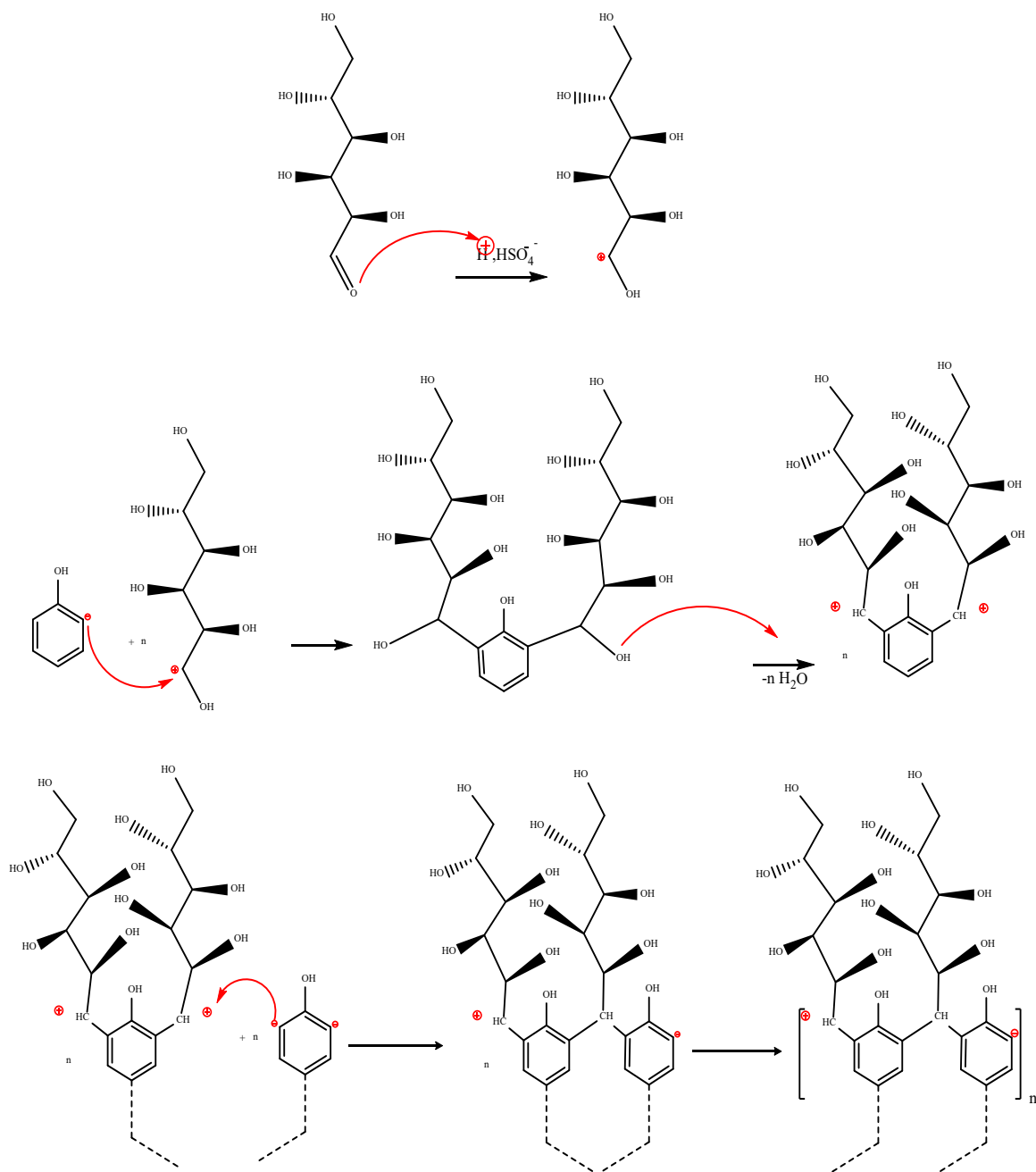
✓ *Interprétation :*

D'après le thermo gramme les résultats peut être attribuées :

La température de la transition vitreuse est de (43.9).

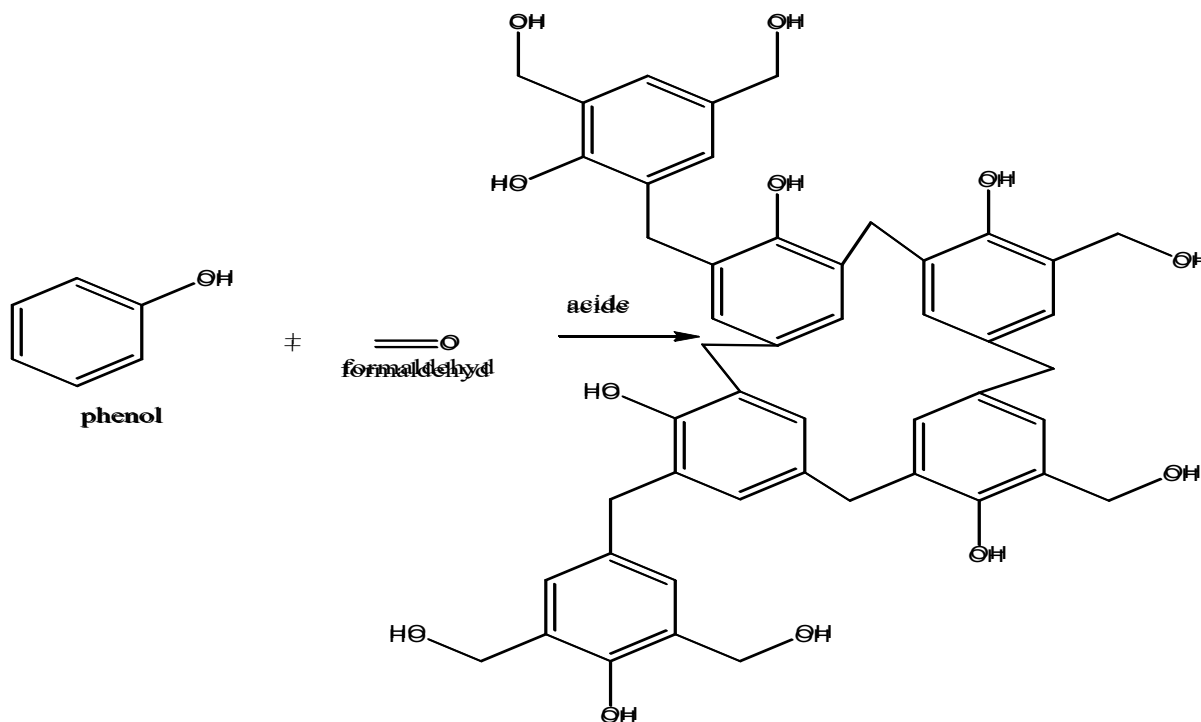
La partie ascendante à $T = 286^{\circ}\text{C}$ (constante) indique une dégradation de la résine.

F. Mécanisme réactionnel :



II.4. Synthèse et caractérisation de Haut Novolaque (Novolaque Cyclique)

A. Schémas réactionnel :



B. Mode Opérateur

Dans un ballon tricol, munit d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule de coulée et un agitateur, on place du phénol. On chauffe jusqu'à dissolution complète de ce dernier (71⁰C). On ajoute à la solution, de formol (cheminova 36 %) et j'ajoute l'acide concentré à raison (0.1 à 0.2 ml) par fraction. Une fois l'acide est introduit, on maintient la température à 90⁰C pendant 2h45'.

On laisse la solution refroidir, on aura deux phases ; l'une dense au fond du ballon de couleur rose, l'autre aqueuse. La résine obtenue est alors lavée à l'eau distillée chaude afin d'éliminer le reste du formaldéhyde. Elle est ensuite traitée au THF (3fois) pour éliminer les impuretés formées au cours de la réaction. En lavant avec un excès de solvant puis on récupère notre résine pure.



C. Test de solubilité du Novolaque Cyclique

Est résumé dans le Tableau ci-dessous

Tableau I.12: Test de solubilité du Haut-Novolaque synthétisé :

Solvants	Solubilité
DMSO	Insoluble
L'acétone	Insoluble
L'éthanol	Insoluble
Méthanol	Partiel
THF	Soluble
Chloroforme	Insoluble

D. Par spectroscopie infrarouge IR

Le spectre de la résine est effectué à partir d'échantillon visqueux réduit en solide puis en poudre, mélangé au KBr (10%) puis compacté sous forme de pastille sur un appareil Le spectre IR du Haut-Novolaque est montré dans la Figure.I.15 et les bandes d'absorptions principales sont récapitulés dans le Tableau I.13.

Tableau I.13: Différentes bandes d'absorption IR du Haut-Novolaque et leurs attributions

Bande d'absorption (cm⁻¹)	Attributions	Nature
3625	ν_{OH}	bande de OH libre
3097.29	ν_{C-CH}	aliphatique
1755.53-2023.96	δ_{C-H}	Vibration de déformation
1191.51	ν_{CO}	Vibration de la liaison C-O
1287.70	$\delta_{(CH)}$	Vibration de déformation (-CH ₂)
676,85	$\delta_{op(CH)}$	Para substitué (2H adjacent) faible
752.98	$\delta_{op(CH)}$	Ortho substitué (3H adjacent)

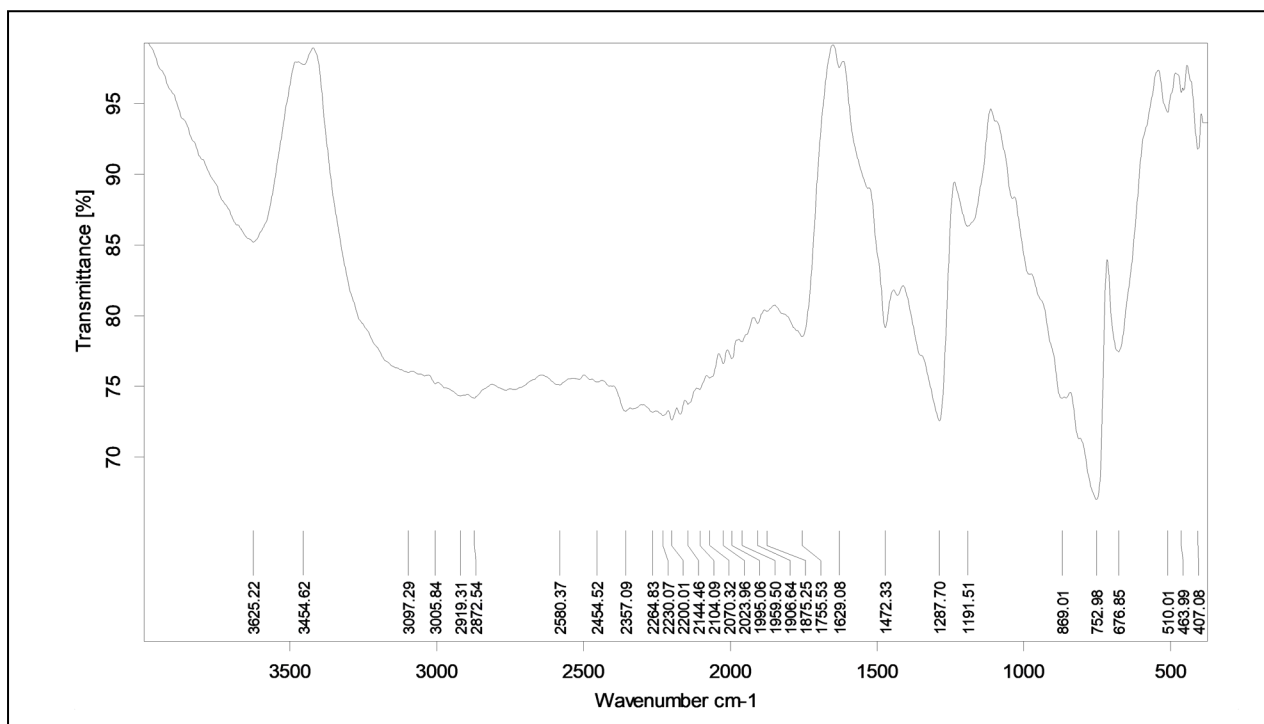


Figure. I.15: Spectre IR du novolaque cyclique

✓ *Interprétation des Résultats:*

La bande caractéristique entre 3464.92 et 3915.60 cm^{-1} qui correspond la fonction- OH elle est attribuable à la présence du phénol.

La présence des bandes d'absorption vers 3028.31 et entre 1424.00 cm^{-1} confirme l'existence du pont méthylène

La présence de la bande d'absorption vers 1601.08 - 2362.24 cm^{-1} qui correspond à la vibration de déformation de -C-H et 1732.26 de la liaison C=C aromatique.

Par Spectroscopie RMN ^1H et l'RMN ^{13}C

Les résultats de l'RMN ^1H et de l'RMN ^{13}C de la résine Haut-Novolaque sont montrés respectivement dans les Tableaux I.14 et le Tableau I.15. Les spectres sont montrés dans les Figures I.16 et I.17.

Tableau I.14 : Déplacement Chimique des Différents Protons Présent dans le Haut-Novolaque en Solution déterrée d'après l'RMN ^1H .

δ (ppm)	Attribution
6,76-7,3 (Multiplet)	Proton du cycle phénolique
5.20 (Singulier)	Proton d'hydroxyde
4,08	Méthylol proton
4.08 – 4.50 (Multiplet)	Combinaison entre (o-o) ;du Pont méthylène

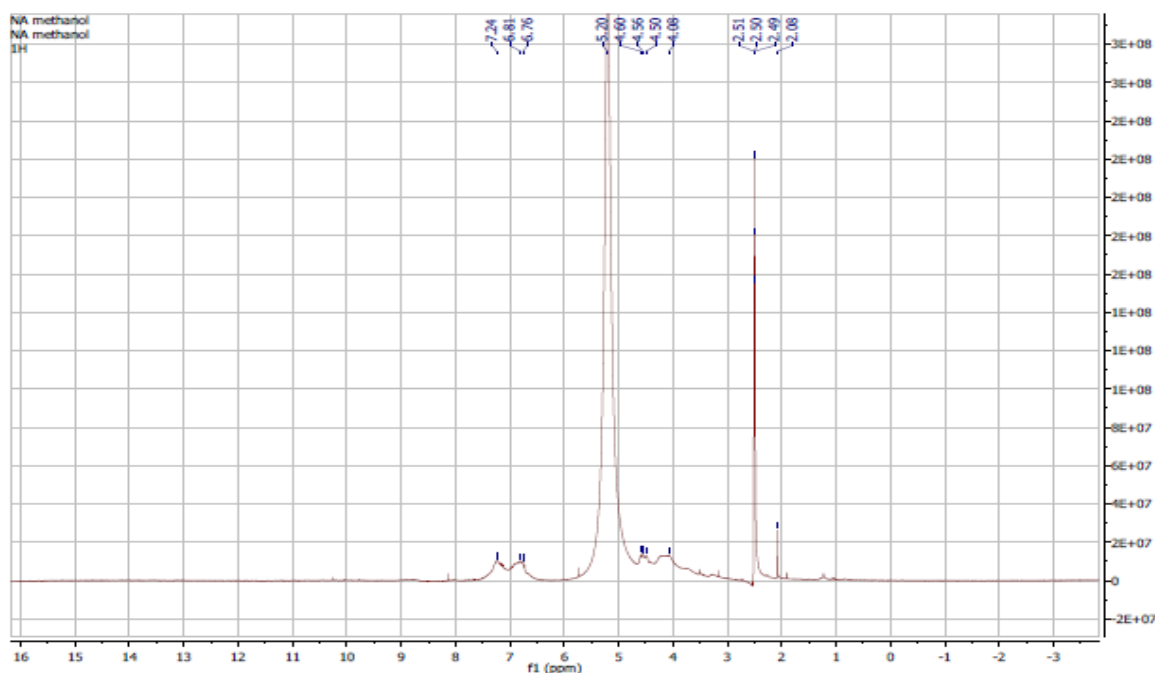


Figure. I.16: Spectre RMN H^1 du haut-Novolaque

Tableau I.15 : Déplacement Chimique des Différents Carbones Présent dans le Haut-Novolaque en Solution dans THF d'après RMN ^{13}C .

δ (ppm)	Attribution
153.06	Hydroxyde
134,74	Aromatique lier au CH_2 ; carbones protonés du cycle
39.14-40.81	Pont méthylène
102.5-119	Carbones non protonés du cycle

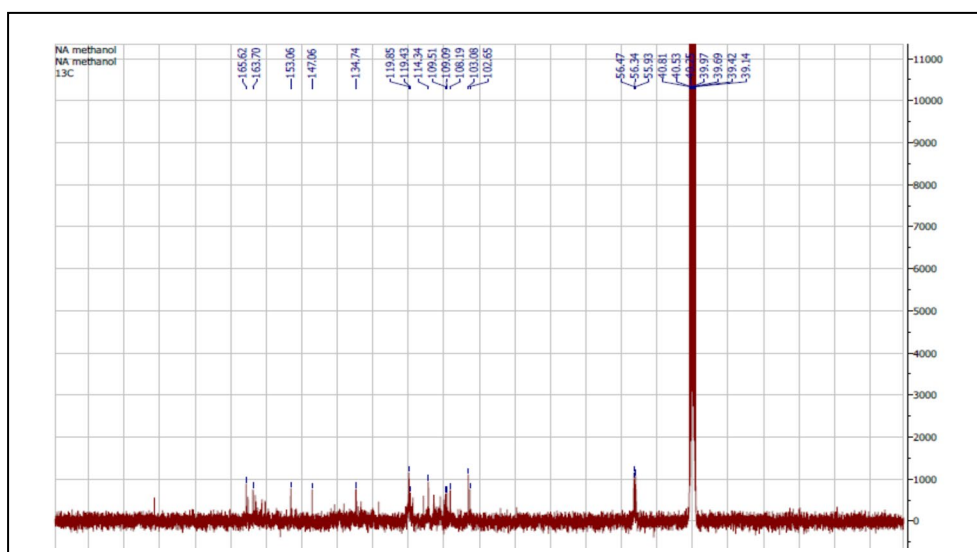


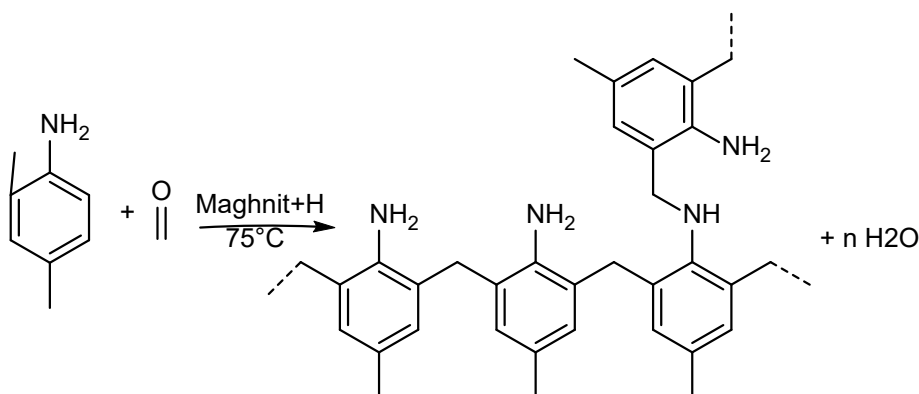
Figure I.17. Spectre RMN ^{13}C du haut-Novolaque

✓ *Interprétation:*

Confirmation de la cyclisation par la disparition du déplacement chimique du carbone aromatique de la position ortho (115.9ppm)

II.5. Synthèse et caractérisation du poly (pToF).

A. Schémas réactionnel :



B. Procédé de synthèse du poly (pToF):

Avec le même réacteur chimique, 1mol de notre réactif après protection de la fonction amine, on ajoute le formaldéhyde 36% (pro labo) en présence de catalyseur ;

La température est réglée à 80°C on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 4heures. Jusqu'à obtention de deux phases, le produit final est filtré, lavé est enfin recristallisé dans le CH_2Cl_2 ; Le polymère est séché à l'air libre broyé et tamisé enfin nous obtiendrons une poudre ; la mesure de la température à l'aide du banc Kofler à donner



($T_f = 261^\circ\text{C}$). Nous avons pris 1g de la résine mis en contact avec de l'eau distillée à 25°C pendant 24 h, puis après filtration l'échantillon mis entre deux feuilles de papiers filtre on a eu le résultat suivant : $\tau = \frac{P_G - P_S}{P_S} = 0.735$ Le taux de gonflement est de l'ordre de 73.5%.

C. Spectroscopie IR du poly (pToF) :

Le spectre IR du poly (pToF) est montré dans la Figure I.18 et les bandes d'absorptions principales sont récapitulées dans le Tableau I.16.

Tableau I.16: Assignement des bandes en IR du poly (pToF).

Absorption ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Bande d'absorption
ν_{N-H}	3366.18 cm^{-1}
ν_{C-H} Aliphatique Aromatique	2917.20 cm^{-1} 2881.80 cm^{-1}
$\nu_{C=C}$	1655.33 cm^{-1}
ν_{C-H} Aromatique Cyclique	1476.41 cm^{-1} 1377.10 cm^{-1}
ν_{C-O}	1110.58 cm^{-1} 1064.97 cm^{-1}
$\nu_{=C-H}$	$600-900 \text{ cm}^{-1}$

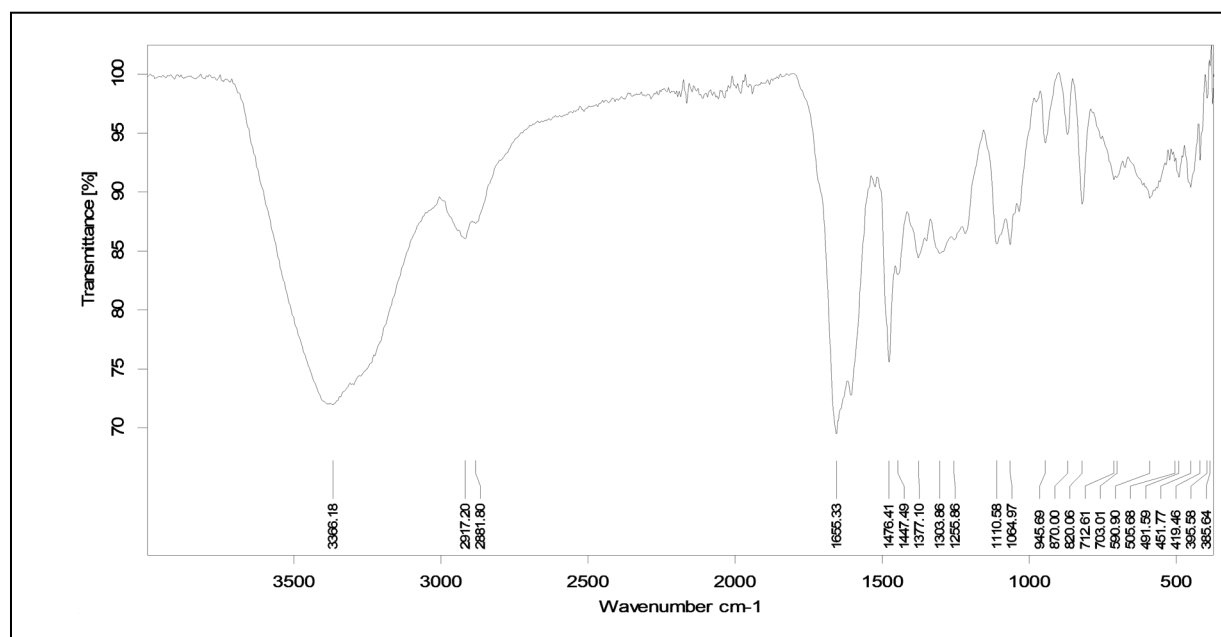
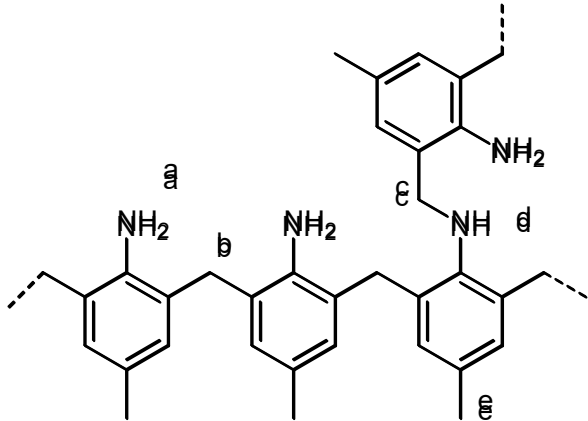


Figure I.18: Spectre IR du poly (pToF)

D. Spectroscopie RMN

Les résultats de l'RMN ^1H et de l'RMN ^{13}C du résine poly (pToF) sont montrés respectivement dans les Tableaux I.17 (a, b) et les spectres sont montrés dans les Figures I.19.

Tableau I.17: déplacement chimique des différents protons présent dans le poly (p- toluidine formaldéhyde) en solution dans DMSO d'après RMN ^1H .

Structure	δ (ppm), intensité	Attribution
	(4.8,s)	H _c
	(3.6,s)	H _b
	(7.3,s)	H _d
	(6.5-7.7,m,	H
	2.3	H _e
	(4.9, s)	H _a

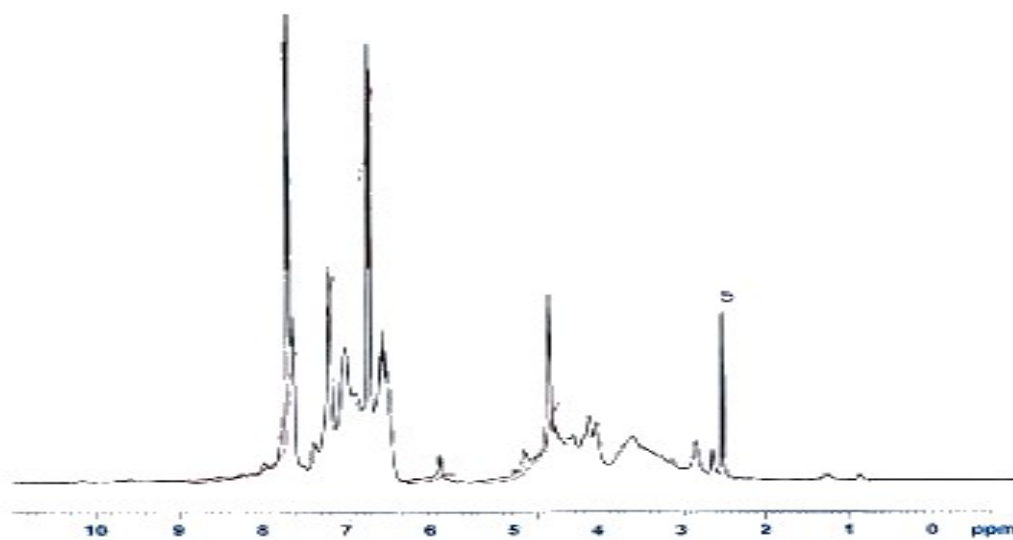


Figure I.19: Spectre RMN ^1H poly (pToF)



Tableau I.18: Différentes bandes d'absorption IR du Poly (p-hydroxyle phénol-formaldéhyde) linéaire et leurs attributions

Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions	Nature
3454.62-3625.22	ν_{OH}	bande de OH libre
3097.29-2872.54	ν_{C-CH}	Aliphatique
1755.53-2023.96	δ_{C-H}	Vibration de déformation
1191.51	ν_{CO}	Vibration de la liaison C-O
1287.70	$\delta_{(CH)}$	Vibration de déformation (-CH ₂)
676,86	$\delta_{op(CH)}$	Para substitué (2H adjacent) faible
782.98	$\delta_{op(CH)}$	Ortho substitué (3H adjacent)

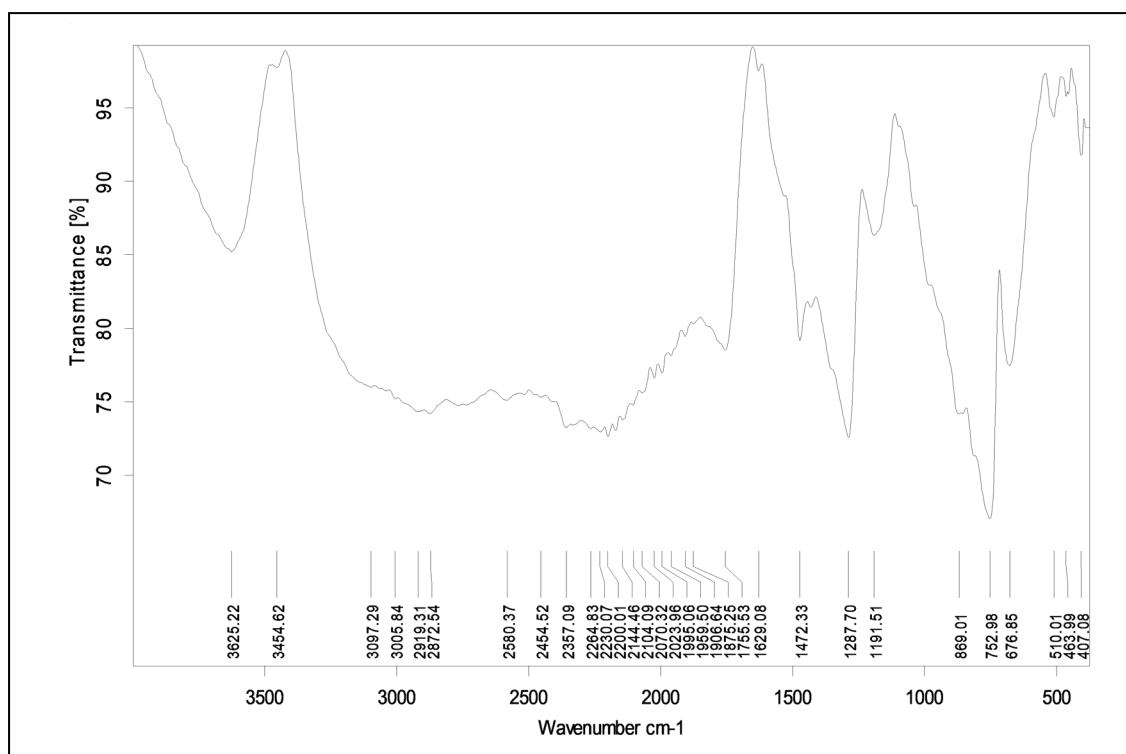


Figure. I.20: Spectre IR du Poly (p-hydroxy phénol-formaldéhyde) linéaire

✓ Interprétation des Résultats:

La bande caractéristique entre 3464.92 et 3915.60 cm⁻¹ qui correspond la fonction- OH elle est attribuable à la présence du phénol.

La présence des bandes d'absorption vers 3028.31 et entre 1424.00 cm⁻¹ confirme l'existence du pont méthylène

La présence de la bande d'absorption vers 1601.08-2362.24 cm⁻¹ qui correspond à la vibration de déformation de -C-H et 1732.26 de la liaison C=C aromatique.

4. Spectroscopie RMN :

Spectroscopie RMN ^1H

Les résultats de l'RMN ^1H des résines Poly (p-hydroxyle phénol-formaldéhyde) Linéaire sont montrés respectivement dans les Tableaux I.19 et les spectres sont montrés dans les Figures I.21.

Tableau I.19: déplacement chimique des différents protons présent dans le Poly (p-hydroxyle phénol-formaldéhyde) Linéaire en solution dans THF par l'RMN ^1H .

δ (ppm)	Attribution
6.62-7.04(Multiplet)	Proton du cycle phénolique
4.94 (Singulier)	Proton d'hydroxyle
4,8 (singulier)	Méthyle proton lié l'hydroxyle
3,31 – 3.79 Multiplet)	Combinaison entre (o-o) ; (o-p) et (p-p) du pont méthylène

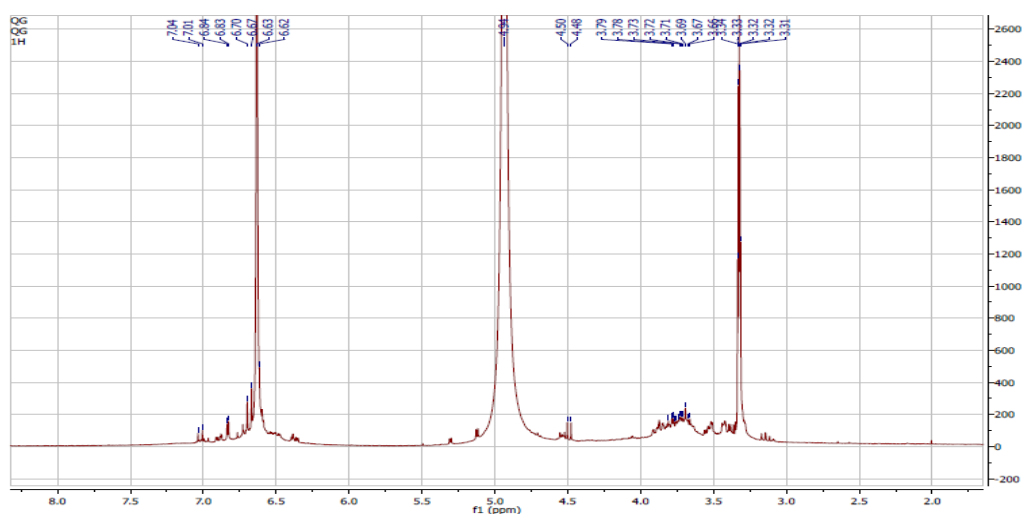
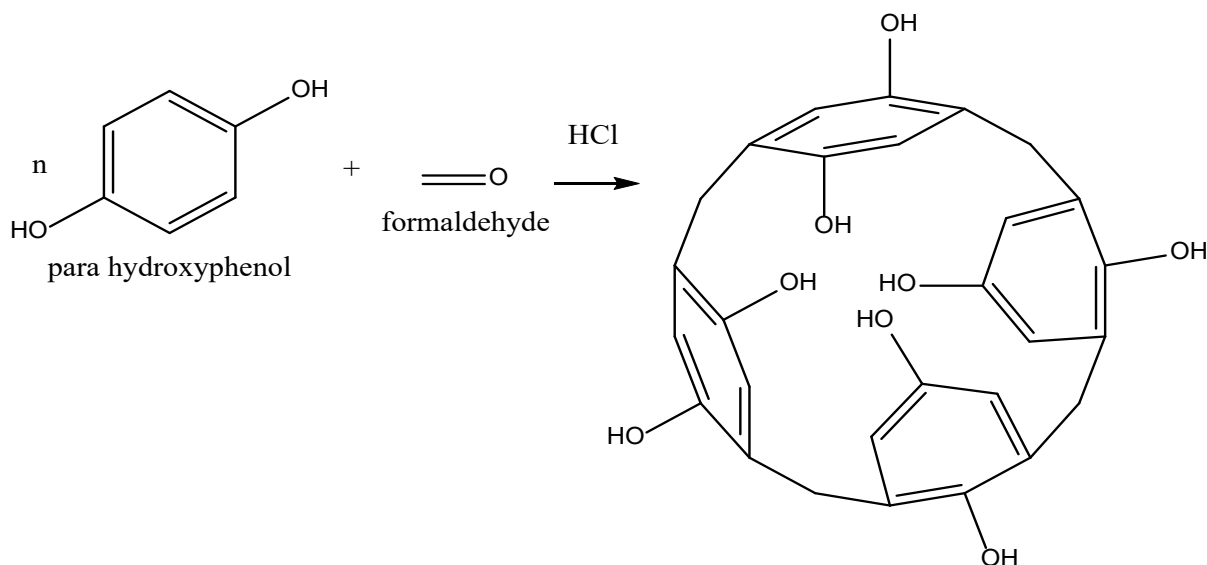


Figure I.21 : Spectre RMN H^1 Poly (p-hydroxyle phénol-formaldéhyde) linéaire

B. Poly (p-hydroxyle phénol-formaldéhyde) cyclique :

1. Schémas réactionnel :



2. Mode opératoire:

Le p-hydroxyle phénol est mis en réaction avec 55.2ml de formaldéhyde à 37% en présence de 34,5ml d'acide chlorhydrique pendant 2 h sous agitation mécanique à 110 °C. Puis 200 ml de xylènes sont ajoutés et le mélange est porté à 140 °C pendant 3 h. Le précipité formé est filtré à froid puis lavé avec du xylène.

Le produit brut est mis en suspension dans du chloroforme et agité avec l'acide chlorhydrique 1 M dans H₂O. La phase organique est lavée à l'eau distillée, séchée sur du sulfate de sodium, puis filtrée. Le p-hydroxyle calix [4] arène est obtenu par précipitation avec de l'acétone sous forme d'une poudre avec un rendement de 73 %.

3. Test de solubilité

Tableau I.20: test de solubilité de poly p-HQFc

Solvants	CCl₄	CHCl₃	CH₂Cl₂	acétone	Et OH	méthanol	DMSO
<i>solubilités</i>	<i>insoluble</i>	<i>insoluble</i>	<i>insoluble</i>	<i>soluble</i>	<i>soluble</i>	<i>partielle</i>	<i>insoluble</i>

4. Caractérisation :

a. Par spectroscopie infrarouge IR

Le spectre IR dans la Figure I.22 montre des bandes d'absorptions caractéristiques poly (p-hydroxyle phénol-formaldéhyde) cyclique, et leurs attributions sont représentées dans le Tableau I.21.

Tableau I.21: Différentes bandes d'absorption IR du poly *p*-hydroxyle phénol-formaldéhyde) cyclique et leurs attributions

Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3556-3415	ν de fonction OH
3000	ν_{C-H} aliphatique
1618	Vibration de la liaison (-C=C-)
1500-1200	aromatique
617	Vibration de la liaison C-O
	ν_{C-H} aromatique

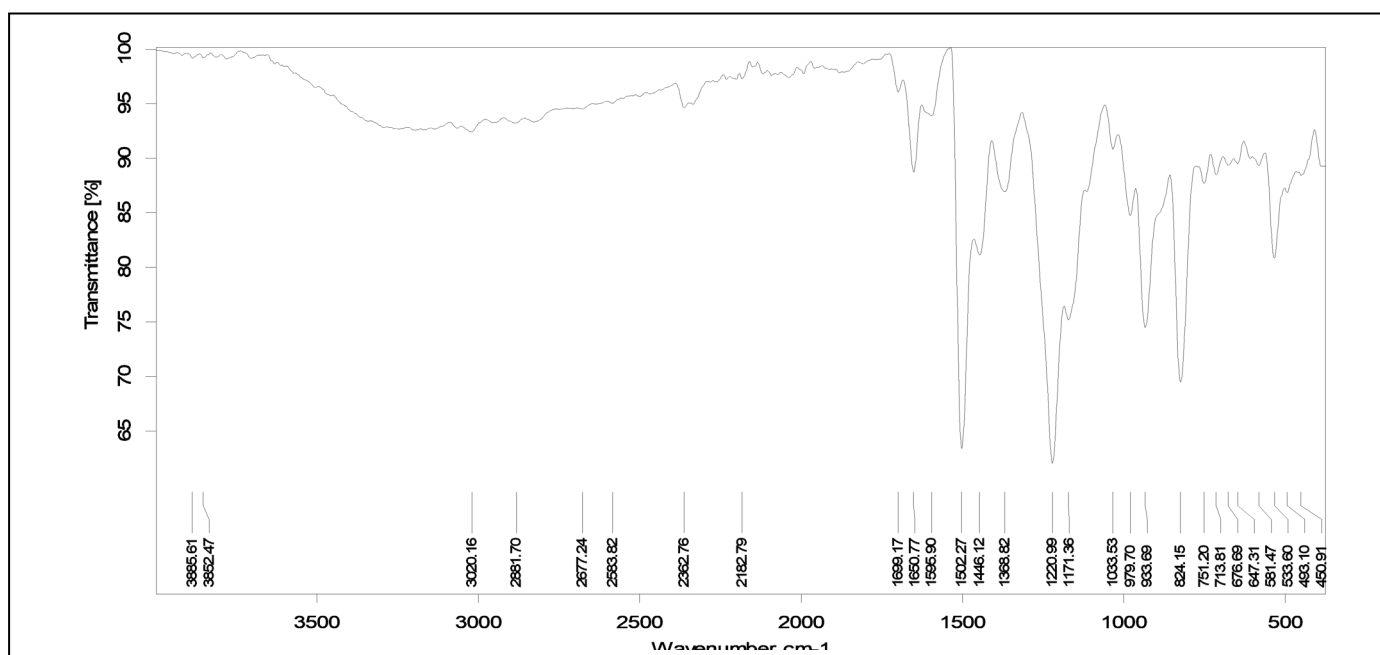


Figure I.22 : Spectre IR du Poly (*p*-hydroxyle phénol-formaldéhyde) cyclique

✓ Interprétation:

La bande entre 3556 et 3415 cm⁻¹ qui correspond la fonction OH elle est attribuable à la présence du phénol.

La présence des bandes d'absorption vers 3000 et entre 1500-1200 cm⁻¹ confirme l'existence du pont méthylol (-CH₂ O-).

La présence de la bande d'absorption vers 1618 cm⁻¹ qui correspond a la vibration de la liaison C=C aromatique.

Spectroscopie RMN ¹H :

Les résultats de l'RMN ¹H du polymère synthétisé sont montrés respectivement dans les Tableaux I.22 et les spectres sont montrés dans les Figures I.22.

Tableau I.22: déplacement chimique des différents protons présent dans le poly (p-hydroxyle phénol-formaldéhyde) cyclique en solution dans le DMSO d'après RMN 1H .

δ (ppm)	Attribution
6,9-6,3(Multiplet)	Proton du cycle phénolique
8.5 (Singulier)	Proton d'hydroxyde
3,8 – 3.2(Multiplet)	Combinaison entre (o-o) Du Pont méthylène

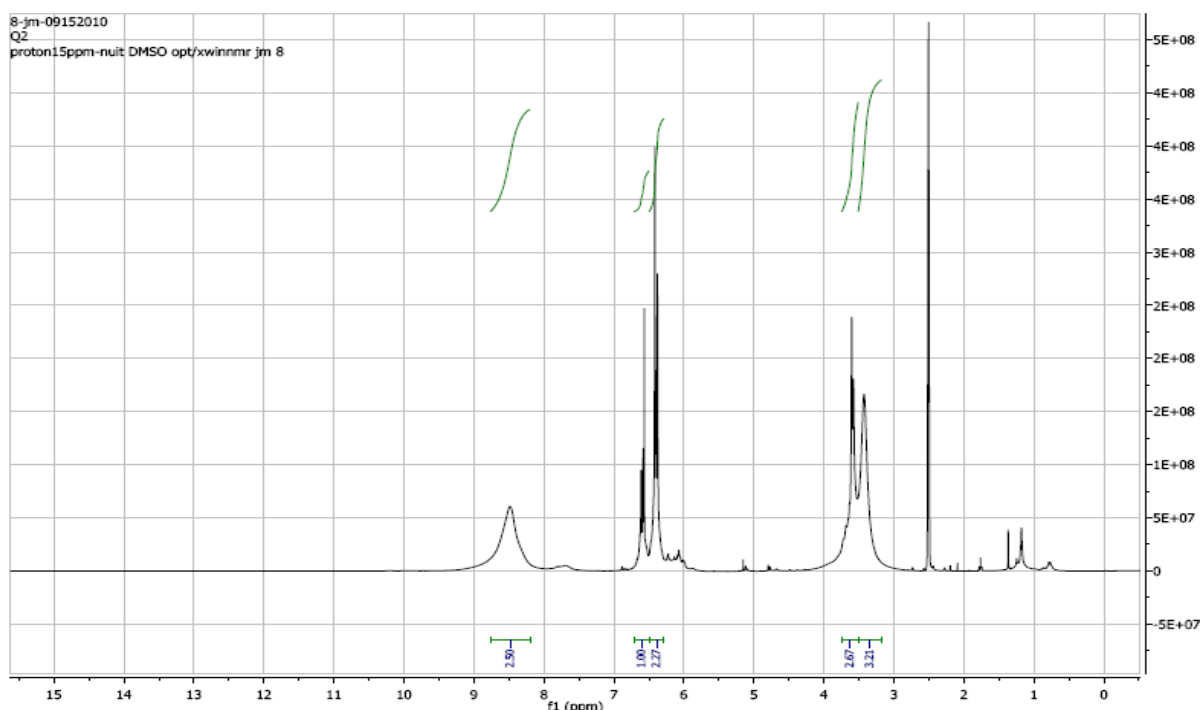
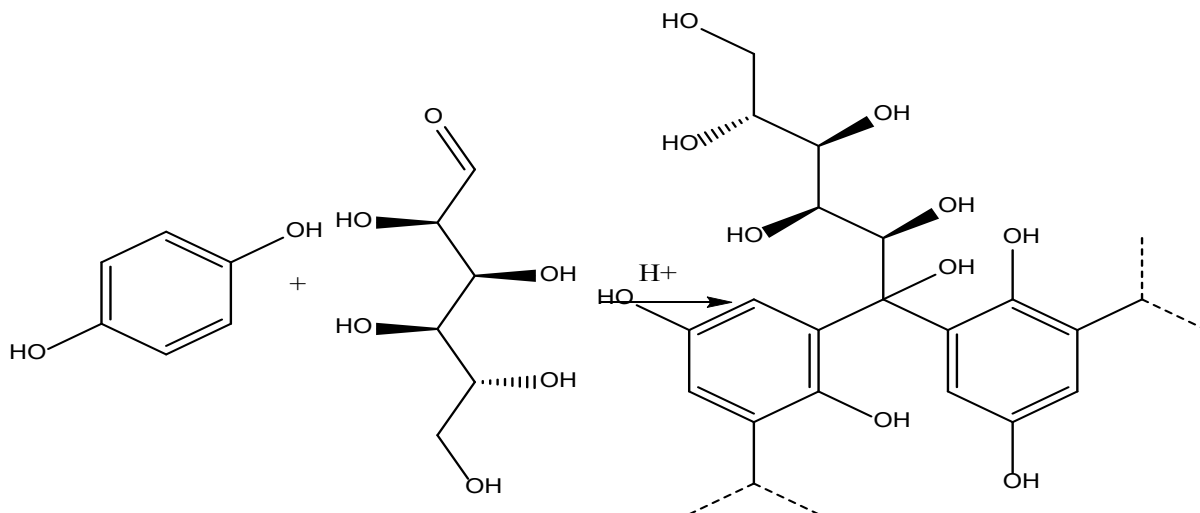


Figure I.23: Spectre RMN H^1 poly (p-hydroxyle phénol-formaldéhyde) cyclique

II.7. Synthèse et caractérisation du poly para hydroquinone -D- glucose

A. Poly para hydroquinone-D- glucose linéaire:

1. Schémas réactionnel :



2. Mode opératoire :

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux et un Dean Starck on introduit (0,099 mole) du para hydroquinone, et 9 g de glycose (0,045 mole), la température est réglée entre 120-150 °C on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 1heure à 130°C et à l'aide d'une ampoule à couler on ajoute une quantité catalytique d'acide sulfurique.

Après 2 heures, on récupère le contenu du ballon et on ajoute la quantité nécessaire de solution de soude (1M) pour la neutralisation. Et après la pesé de résine déshydraté et la résine sèche le calcule à donner un taux de gonflement de 20,3-19.84%

Nous avons purifié le produit de synthèse par utilisation d'acétone 99% comme solvant, ce dernier a été choisi après le test de solubilité qui est mentionné au tableau ci-dessous.

3. Test de solubilité

Tableau I.23: Test de solubilité sur le polymère

Solvants	eau	CCl ₄	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	méthanol	acétone	Et OH	THF	DMSO
Solubilités	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	Soluble -	Soluble -	Soluble	Soluble-	soluble



4. Caractérisation

A. Caractérisation par spectroscopie IR :

Le spectre IR dans la Figure I.24 montre des bandes d'absorptions caractéristiques de la résine HQDG₁, sont représentées dans le Tableau I.24

Tableau I.24 : Bandes caractéristiques de la résine HGL en IR

Absorption (ν cm^{-1})	Bande d'absorption
ν_{OH}	3050-3550
ν_{CH} Aromatique	2800 cm^{-1} Elongation
aliphatique	3000 cm^{-1} Elongation
ν_{CH_2}	1194,17 cm^{-1} déformation
$\nu_{C=C}$	1611.14
ν_{C-O} Symétrique	1509,44
antisymétrique	1456,92

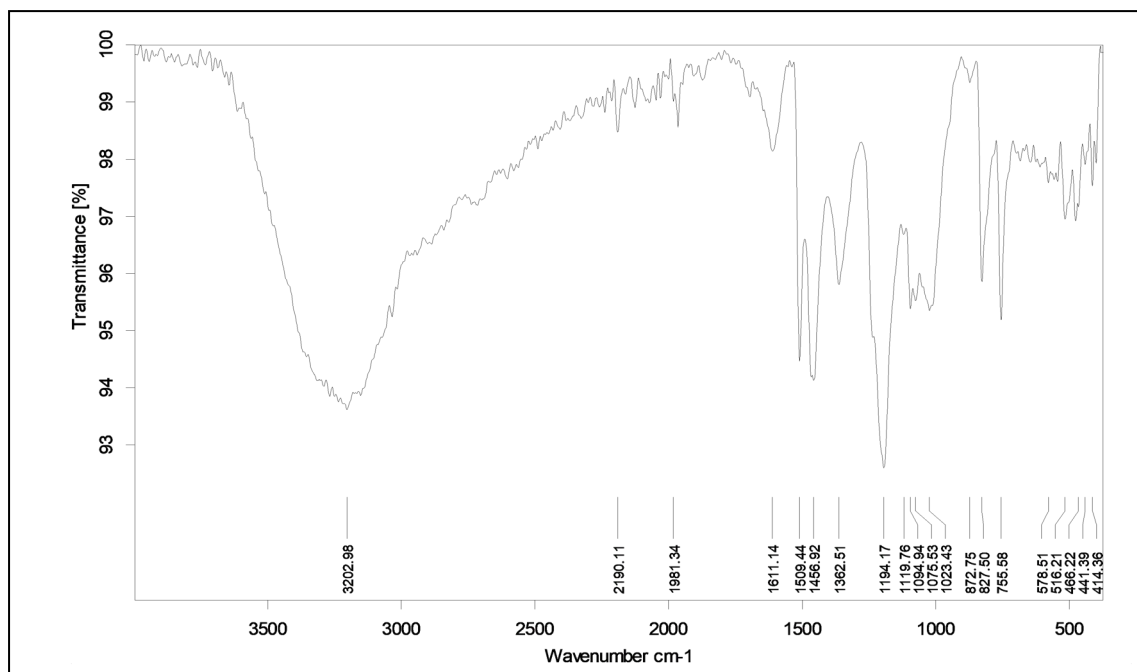


Figure I.24: Spectre IR de la résine p-HGL

✓ Interprétation:

La bande large vers 3202.81cm^{-1} qui correspond à la fonction (-OH) elle est attribuable à la présence d'alcool.

La position de la bande d'absorption entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à $\nu_{\text{-CH}}$ aliphatique et aromatique successivement ; donc une position libre dans la structure aromatique du polymère synthétisé.

La présence de la bande d'absorption vers $1509,44$ et $1456,92\text{cm}^{-1}$ qui correspond à la vibration de la liaison C-O de l'alcool.

La présence de la bande d'absorption de déformation $\delta_{\text{-C-H}}$ vers 1194.17 cm^{-1} qui correspond à la présence du pont méthylène qui confirme la formation du polymère.

B. Analyse par RMN

1. Spectre RMN du polymère poly para hydroquinone-D- glucose Linéaire :

Les résultats de l'RMN ^1H du polymère p-HQDG linéaire sont montrés respectivement dans le Tableau I.25 et les spectres sont montrés dans la Figure I.25.

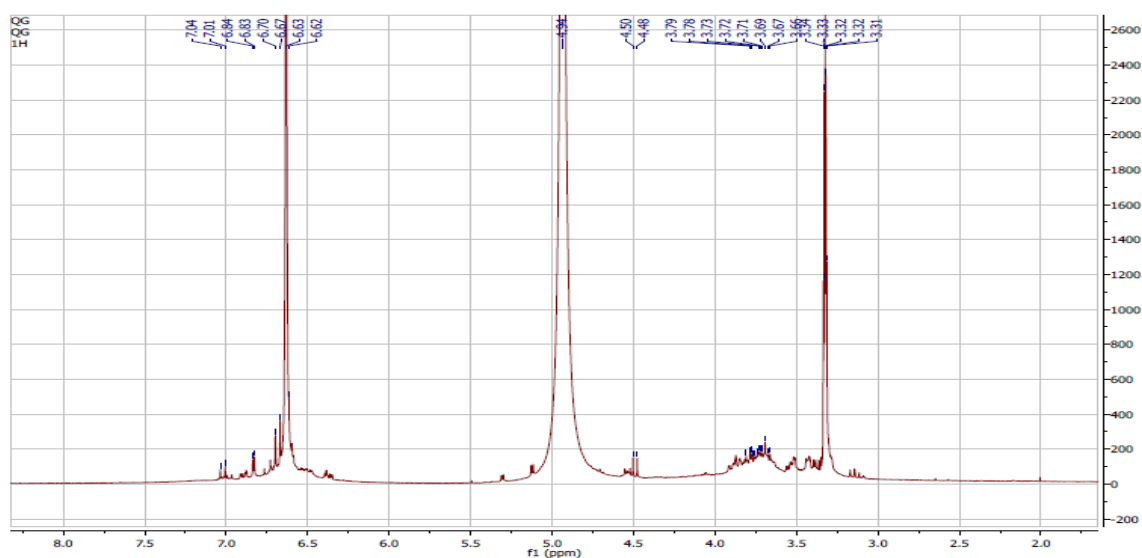
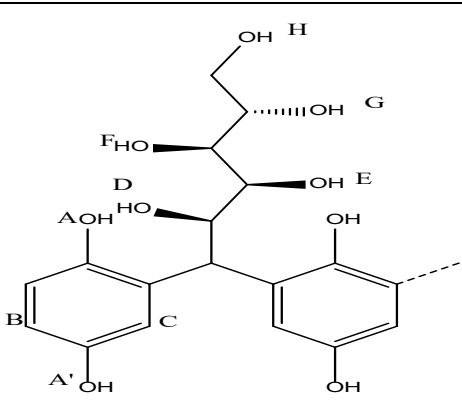


Figure I.25: spectre RMN ^1H du polymère poly para hydroquinone-D- glucose linéaire

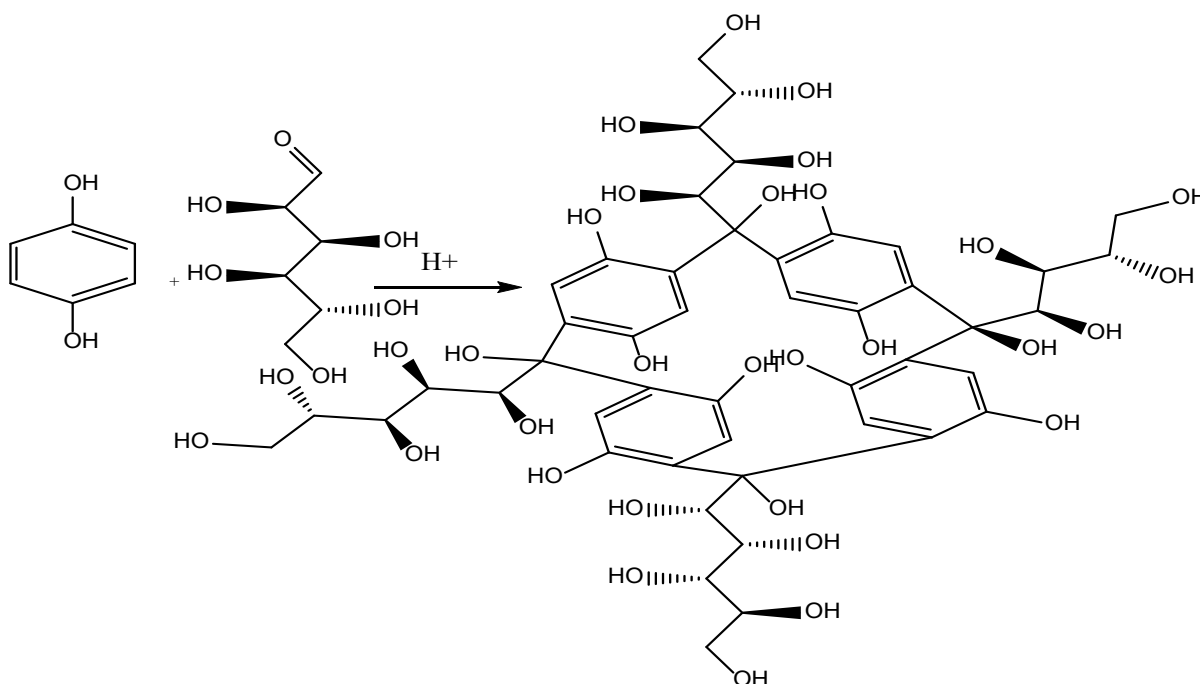
Les principales attributions du poly para hydroquinone-D-Glucose sont résumés par le tableau qui suit :

Tableau I.25: RMN 1H du polymère poly para hydroquinone-D- glucose linéaire

Structure	Attribution	δ (ppm)
	B et C	6.62-7.04(Multiplet)
	A et A'	4.94 (Singulier)
	H, (Méthylol proton)	4,8 (singulier)
	Combinaison entre (o-o) ; (o-p) et (p-p) du Pont méthylène	3,31 – 3.79 Multiplet)

B. Poly para hydroquinone-D- glucose Cyclique:

1) Schémas réactionnel :



2) Mode opératoire :

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux et un thermocouple on introduit 9,4g d'hydroquinone, 9g de D-glucose et acide chlorhydrique à l'aide d'une ampoule à brome ajoutant à chaque 15 mn une goutte, la température est réglée à 120°C, on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 3 heures. Neutralisant avec une solution de Na OH,



l'eau est utilisée comme solvant de purification ($m_s = 15.4g$; $m_g = 16.07g$ avec un taux de gonflement de 4.35%).

3) Test de solubilité :

Tableau I.26: Test de solubilité sur le polymère p-HQDG_C

Solvants	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	acétone	Et OH	THF	DMSO
solubilités	insoluble	insoluble	insoluble	soluble	soluble	soluble	soluble

4) Caractérisation

A. Caractérisation par spectroscopie IR :

Le spectre IR du poly para hydroquinone-D- glucose cyclique est montré dans la (Figure I.26) est la majorité des bandes sont résumé dans le Tableau I.27.

Tableau I.27 : Bandes caractéristiques de la résine HQDG_C en IR

Absorption (ν cm ⁻¹)	Bande d'absorption
ν_{OH}	3205,92 cm ⁻¹
ν_{CH} Aromatique	2800 cm ⁻¹
aliphatique	3000 cm ⁻¹
ν_{CH_2}	1206,79 cm ⁻¹
$\nu_{C=C}$	1614,15 cm ⁻¹

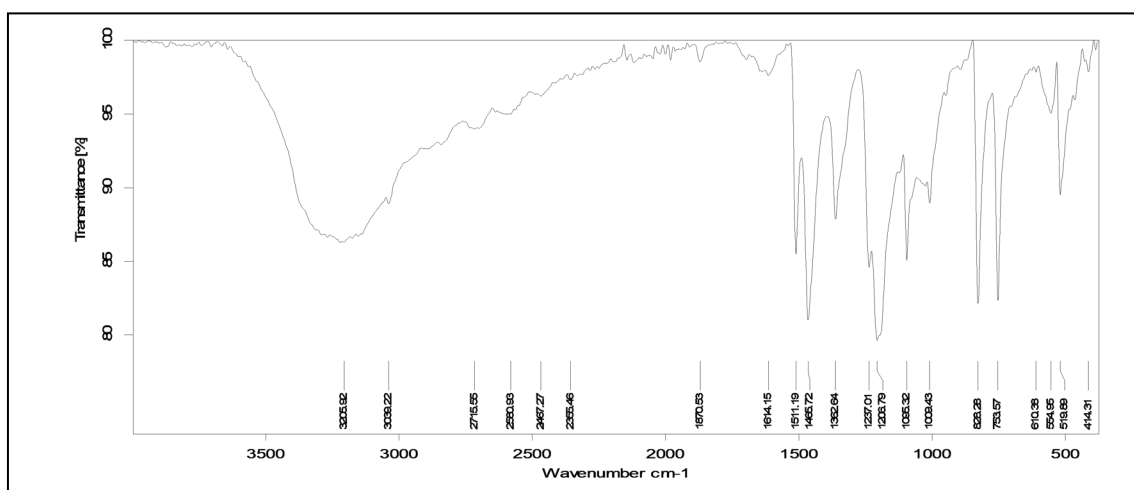


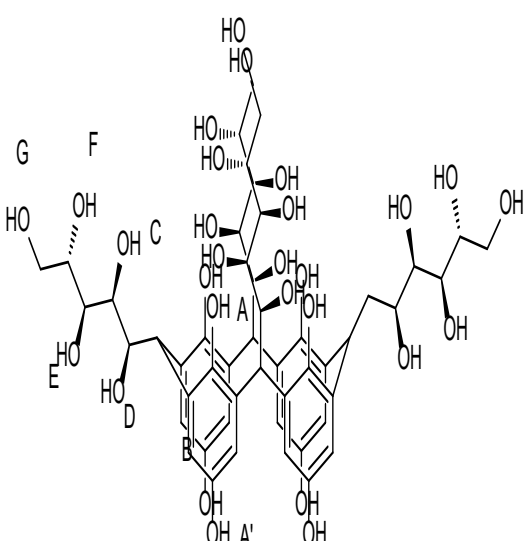
Figure I.26 : Spectre IR de la résine p-HQDG_C

B. Analyse par Spectroscopie RMN du polymère poly para hydroquinone-D- glucose cyclique :

1. Analyse par RMN ^1H :

Les résultats de l'RMN ^1H du polymère p-HQDG cyclique sont montrés respectivement dans le Tableau I.28 et les spectres sont montrés dans la Figure I.27.

Tableau I.28: RMN ^1H du polymère poly para hydroquinone-D- glucose cyclique

Structure	Attribution	δ (ppm)
	H_A	3.63
	$H_{A'}$	4.97
	H_B	6.64
	$H_{C,D,E,F}$	3.31-3.33
	H_G	3.61
	$-\text{CH}_2-$	1.21-1.17

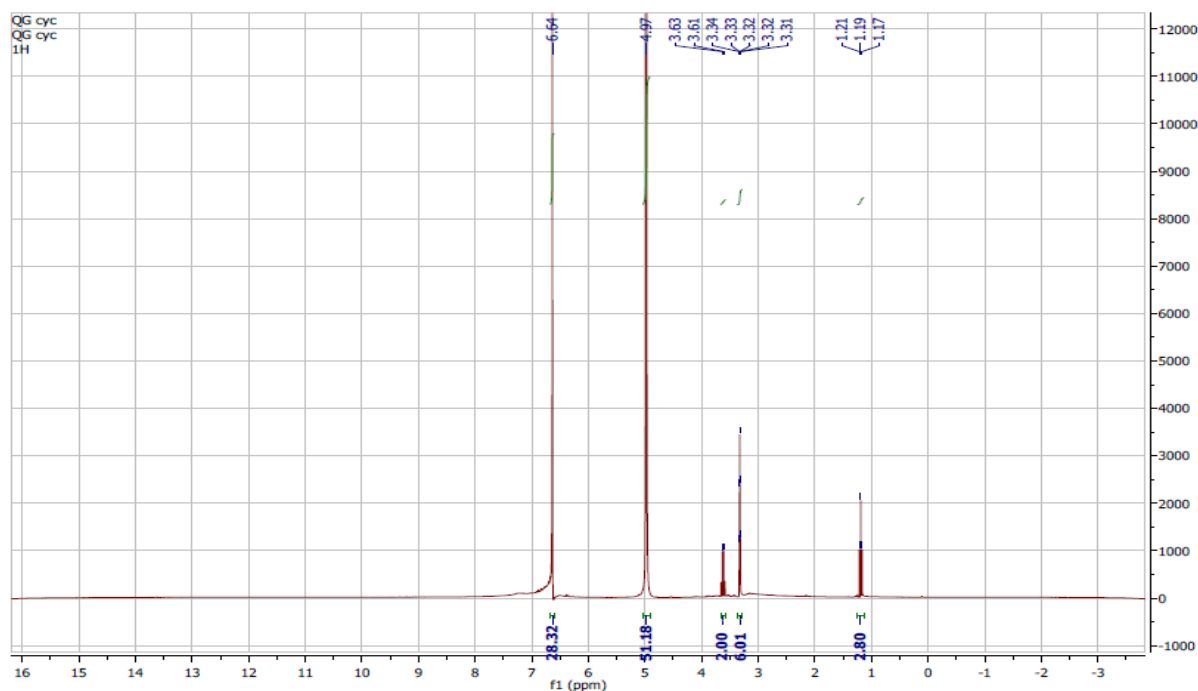


Figure I.27: spectre RMN ^1H du polymère poly para hydroquinone-D- glucose cyclique

2. Analyse par RMN ^{13}C :

Les résultats de l'RMN ^{13}C du polymère *p*-HQDG cyclique sont montrés respectivement dans le Tableau I.29 et les spectres sont montrés dans la Figure I.28.

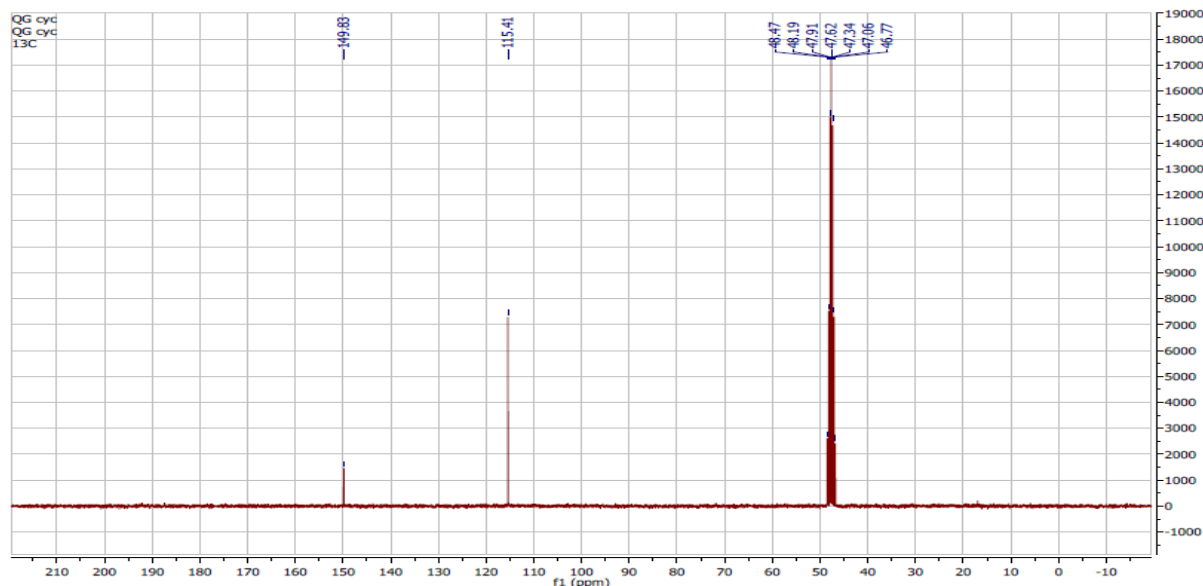


Figure I.28 : Spectre RMN ^{13}C du polymère *p*-HQDG cyclique

Tableau I.29 : Déplacement Chimique des Carbones du polymère *p*-HQDG cyclique

Structure	Attribution	δ (ppm)
	C_G	149.83
	C_B	28,19
	$C_{C,D,E}$	48.47
	C_A	115.41
	C_F	46,77

✓ Interprétation:

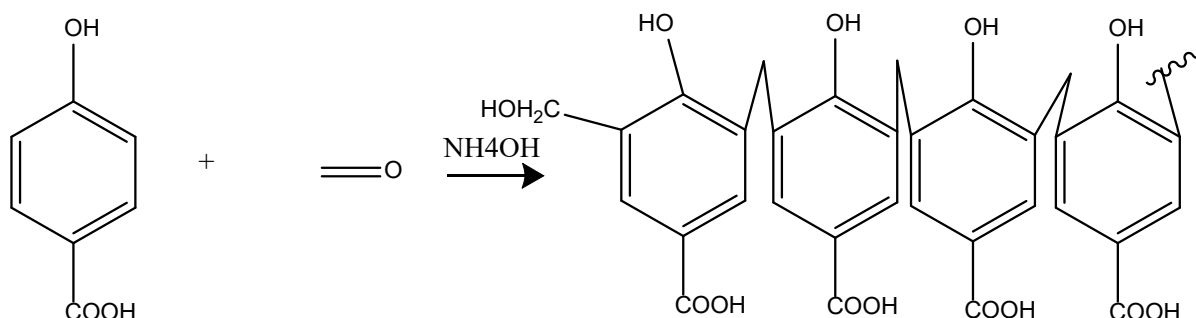
Apparition de déplacement à 3.64 ppm attribué aux hydrogène du pont méthylénique
Disparition du déplacement existant au déplacement 108 ppm trouvant dans le monomère hydroquinone à cause de l'apparition du pont méthylène responsable de la cyclisation

C. Analyse par DSC

II.8 : Synthèse et caractérisation du Poly (acide 4-hydroxy benzoïque)

A. Synthèse du Poly (acide 4-hydroxy benzoïque) Linéaire

1) Schémas réactionnel :



2) Mode opératoire_:

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux : on introduit 0,05moles d'acide salicylique (Fluka), 0,075molesde formaldéhyde (Biochem)) 36% et 10ml d'eau distillée ; La température est réglée a 85°C, on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 15 min et, avec une ampoule on ajoute une quantité catalytique de NH₄OH 34%, ensuite on laisse le mélange agité pendant 4 heures.

On observe la séparation des deux phases : Une phase organique visqueuse de couleur jaune claire et une solution transparente de pH basique, on récupère le polymère, ensuite on le lave plusieurs fois avec de l'eau froide pour éliminer les traces des produits qui n'ont pas réagi ainsi que le catalyseur et, on lave une deuxième fois avec l'eau chaude pour éliminer les traces de l'acide salicylique qui n'a pas réagi.

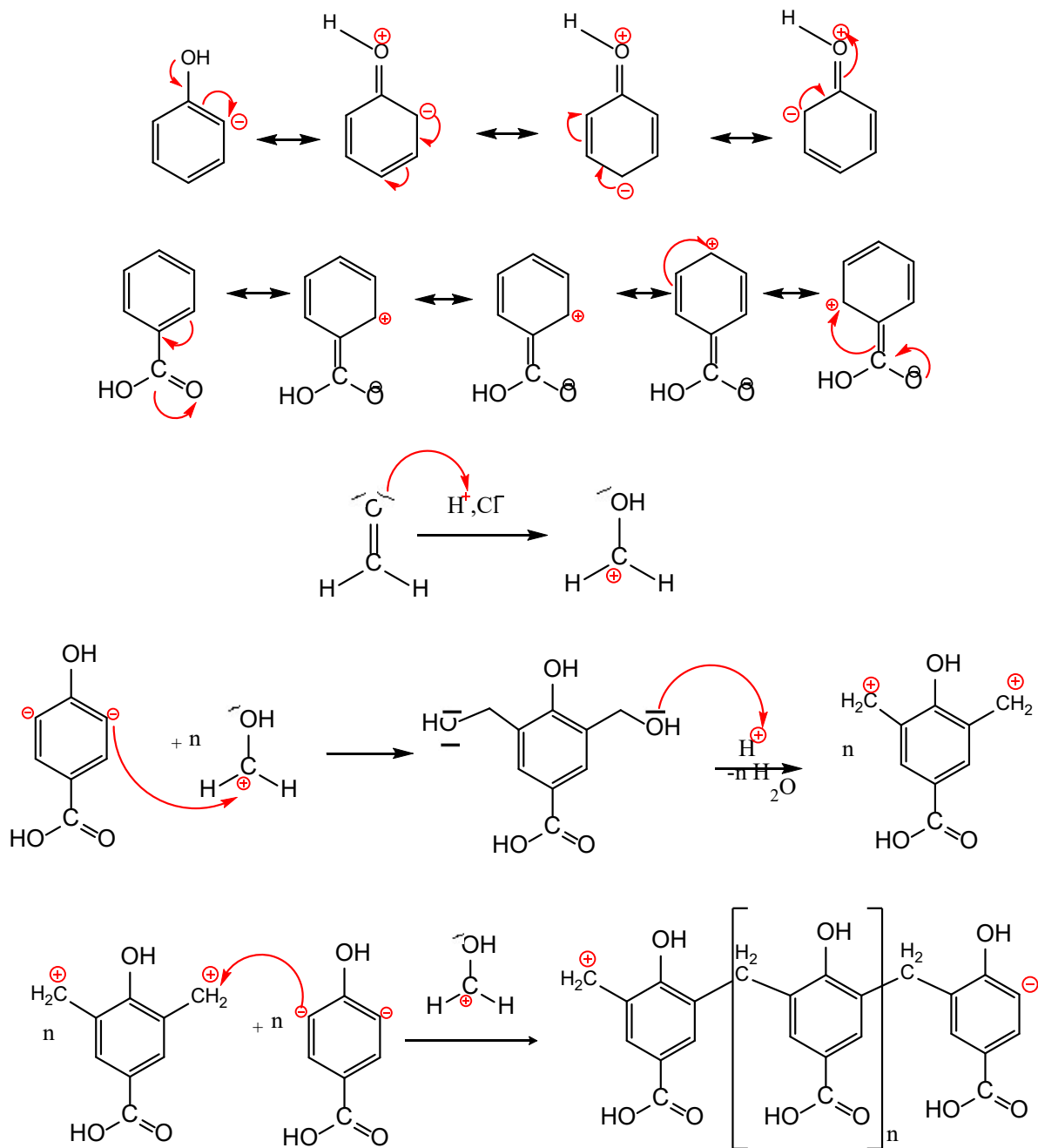
Nous avons purifiées le produit de synthèse par l'utilisation du DMSO (diméthyle sulfoxyde) comme solvant et l'eau distillée comme non solvant ; ce solvant a été choisi après le test de solubilité qui est mentionné au tableau ci-dessous. Ensuite nous avons récupéré le produit par filtration sous vide. Le polymère est séché à l'air libre, broyé et tamisé et enfin, on obtient une poudre blanche avec un rendement égale à 75.36%

3) Test de solubilité :

Tableau I.30 : Test de solubilité sur le polymère p-AHBF linéaire

Solvants	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	acétone	Et OH	THF	DMSO
Solubilités	insoluble	insoluble	insoluble	soluble	soluble	Peut soluble	soluble

4) Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère p-AHBF linéaire :





B. Caractérisation du polymère p-AHBF linéaire :

Le spectre IR dans la figure 29 montre des bandes d'absorption caractéristiques de l'oligomère p-AHBF₁

1) Spectre IR du polymère linéaire :

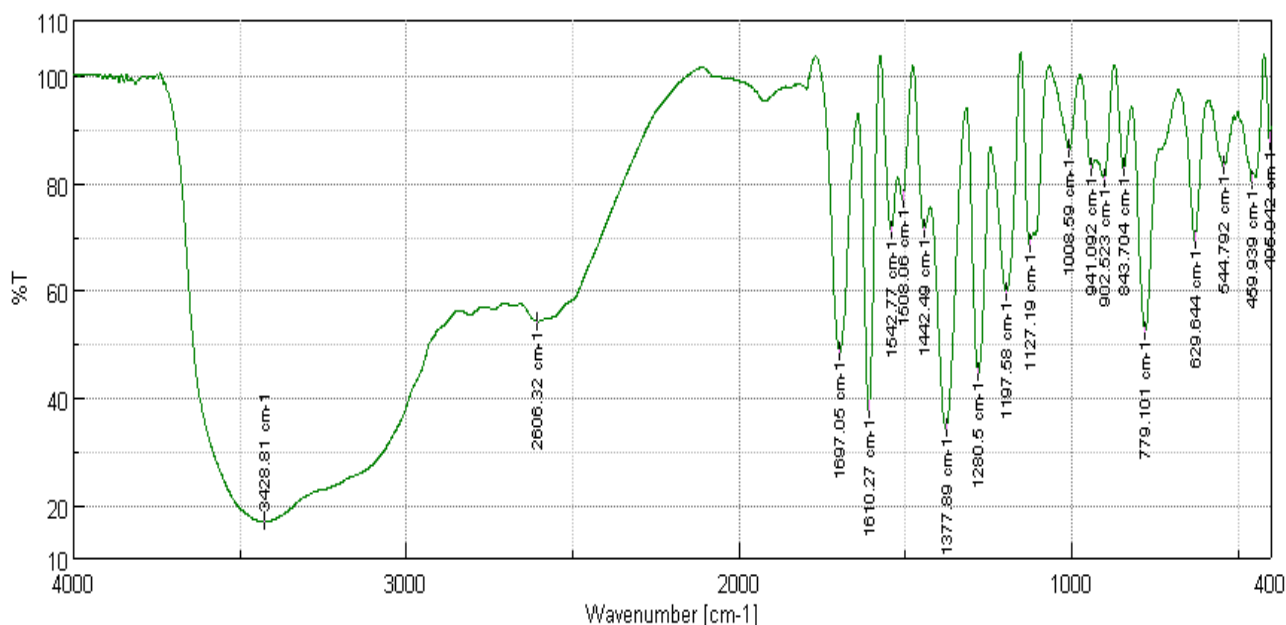


Figure I.29 : spectre IR du p-AHBF linéaire

Le spectre IR dans la figure I.30 montre des bandes d'absorptions caractéristiques d'oligomère p-AHBF₁, et leurs attributions sont représentées dans le tableau I.31.

Tableau I.31 : différentes bandes d'absorption IR d'oligomère p- AHBF linéaire
et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3428.81 (large)	Vibration d'élongation de la liaison O-H de l'alcool
3000-3300	Vibration d'élongation de la liaison O-H (acide carboxylique)
2606.32	Vibration d'élongation du C-H aromatique.
1697.09	Vibration du groupement C=O (acide carboxylique)
1610.27	Vibration d'élongation de la liaison (-C=C-) aromatique
1442.49	Vibration de déformation cisaillement du pont méthylène -CH ₂ -
1377.89	Vibration d'élongation de la liaison C-O de l'alcool
843.704	Vibration de déformation position para substituée
779.101	Vibration de déformation position ortho substituée

✓ **Interprétation:**

La bande large vers 3428.81cm^{-1} qui correspond à la fonction (-OH) elle est attribuable à la présence d'alcool.

La position de la bande d'absorption entre $3000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à la présence de -OH d'acide carboxyle.

La présence de la bande d'absorption vers 1697.09 cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison C=O d'acide carboxylique.

La présence de la bande d'absorption vers $1442.49\text{ -}1418.39\text{cm}^{-1}$ qui correspond à la présence du pont méthylène qui confirme la formation du polymère.

2) Spectre RMN du polymère pAHBF linéaire :

a) Analyse par RMN¹H

Les résultats de l'RMN ¹H du polymère p-AHBF linéaire sont montrés respectivement dans le Tableau I.32 et les spectres sont montrés dans la Figure I.30.

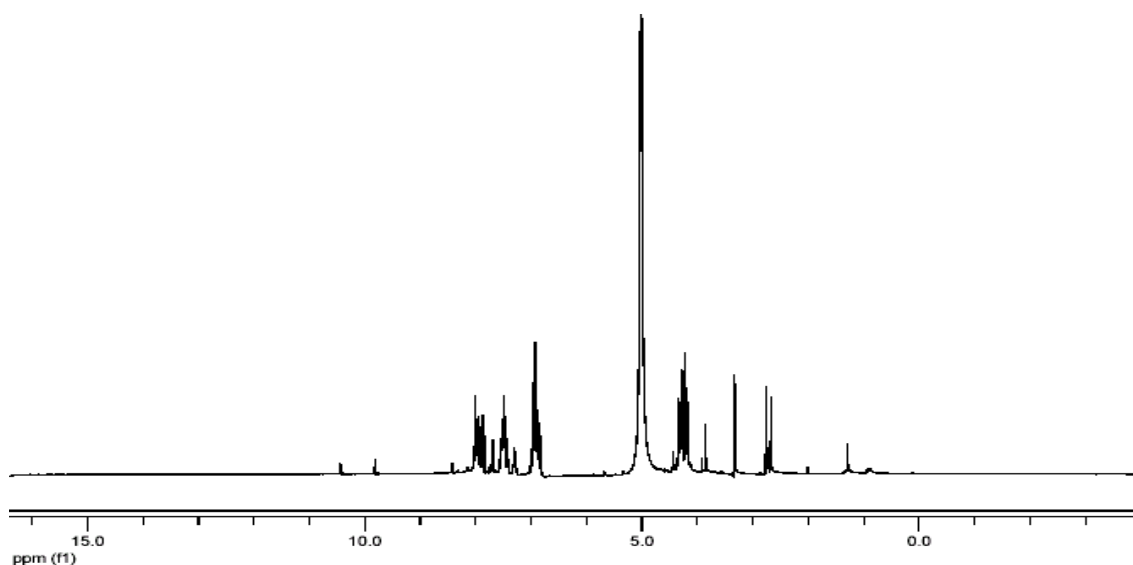
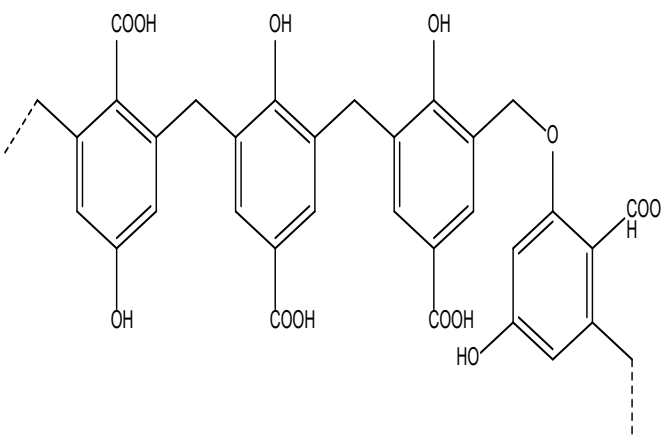


Figure I.30 : Spectre RMN ¹H de polymère pAHBF₁

Tableau I.32 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans l'oligomère p-AHBF linéaire en solution dans le CD₃OD d'après la H¹RMN

Structure	δ (ppm)	Attributions
-----------	----------------	--------------

	intensité	
	2,75	Protons du Pont méthylène (-CH ₂ -)
	4,3	Pont methoxy (-CH ₂ -O-)
	3.35	Solvant
	5	(Protons du -OH phénolique
	7-8	protons aromatique
	10-11	proton de l'acide

b) Analyse par RMN¹³C

Les résultats de l'RMN ¹³C du polymère p-AHBF linéaire sont montrés respectivement dans le Tableau I.33 et les spectres sont montrés dans la Figure I.31

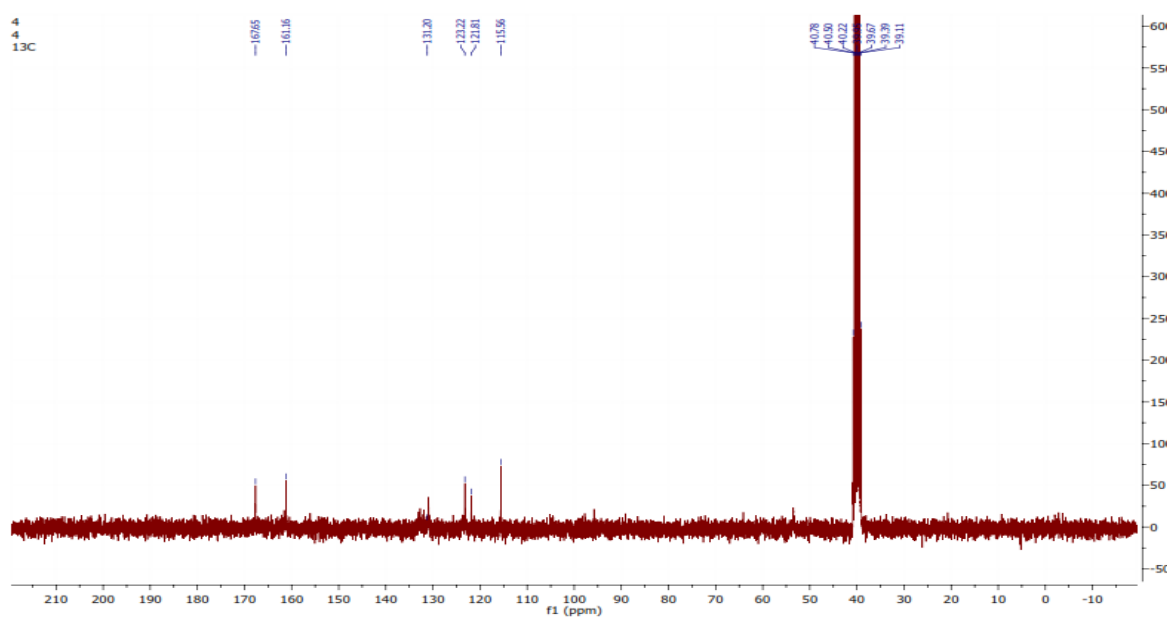


Figure I.31: Spectre RMN ¹³C du polymère p-AHBF Linéaire

Tableau I.33: Déplacement chimique des différents carbones présents dans le polymère p-AHBF linéaire

δ (ppm)	Attribution
161.16 - 167.65	-COOH

131.20	Position méta libre
121.-123.	Position para substituée
115	—
39.11 –39.67	Pont (ortho-para méthylène)
40.22-40.76	-CH ₂ - (pont para-para méthylène)

✓ Interprétation :

Les Spectres RMN¹H et l'RMN ¹³C du polymère p-AHBF Linéaire confirme la polymérisation vu l'existence du pont méthylène (-CH₂-). $\delta = 2,75\text{ppm}$, et un pont methoxy à 4,3 ppm.

La multiplicité des deux pics qui correspond aux protons des ponts méthylènes et methoxy est due aux différentes positions de substitutions (para/para), (para/ortho) démontrer par l'spectroscopie RMN du carbone.

3) Détermination du pKa de la résine pAHBF linéaire :

La résine est un composé polyacide, pour déterminer son pK_a on procède comme suit :

On met un échantillon de 25mg de la résine dans 25ml de solution de NaNO₃ (0.01 N) on laisse en agitation pendant 24h, puis on dose avec une solution de Na OH (0.01N). On aura le graphe suivant :

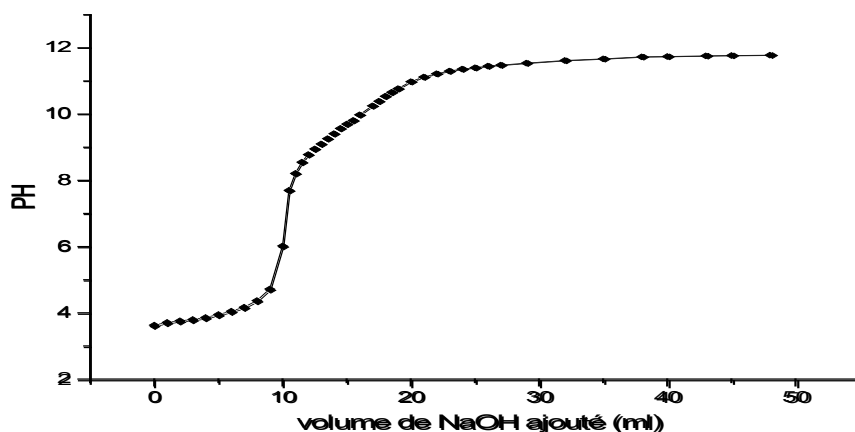


Figure 1.3
2. :
Variation
du

pH de la résine pAHBF_l linéaire en fonction du volume de Na OH.

4) Calcul du pKa de la résine

Pour déterminer le pK_a de la solution de la résine on trace la courbe de $d\text{pH}/dV$ en fonction du volume de NaOH ajouté ; en s'appuyant sur la méthode des dérivés on aura le graphe suivant :

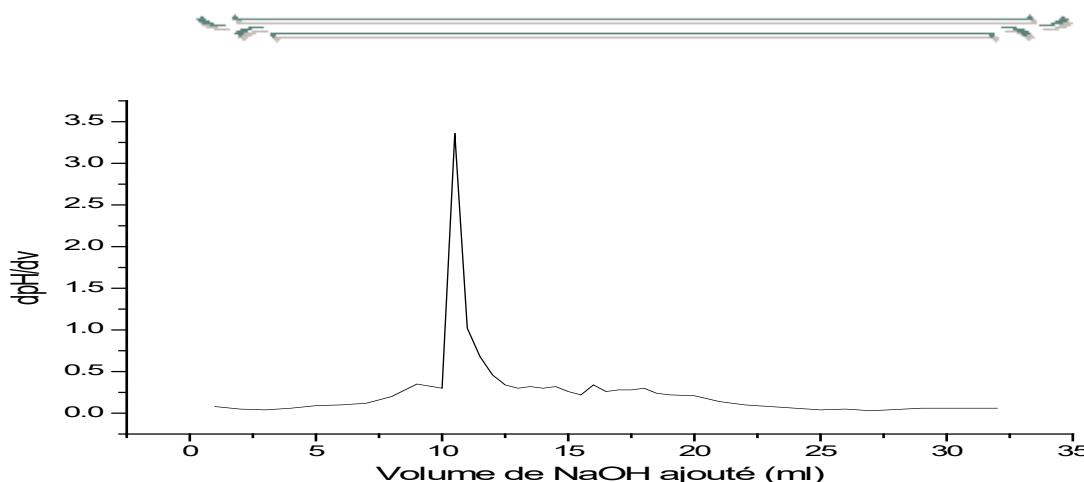


Figure I.33: Graphe représentant l'allure de la fonction suivante $\frac{\Delta PH}{\Delta V} = f(V_{NaOH \text{ ajouté}})$

A partir du graphe $\frac{\Delta PH}{\Delta V} = f(V)$ on a l'ordonnée du sommet correspond à $V_{eq} = 10,9$ ml, comme le pK_a correspond au volume de la demi équivalence ($V=5,45$) et en projetant cette valeur sur le graphe I.34 nous aurons le $pK_a = 4,3$ Volume de Na OH ajouté au point d'équivalence = 10,9 ml

Le nombre de mole des ions H^+ dans la solution

$$10,9 \times 0,01 = 0,109 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

Le nombre de mole des groupements ($-COO^-$) protonés

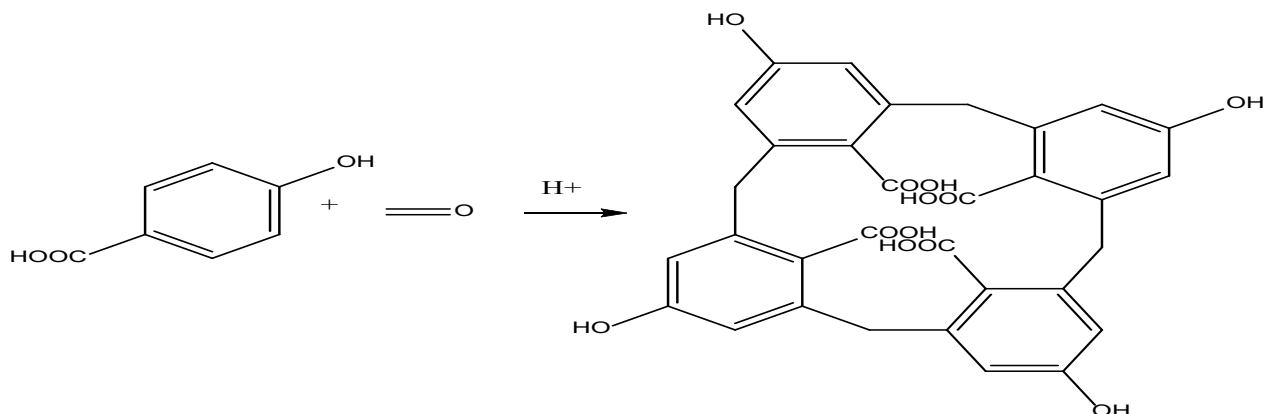
$$\text{Le nombre de mole de } HNO_3 \text{ initial} = 0,2 \times 10^{-3} \rightarrow 0,2 \times 10^{-3} - 0,109 \times 10^{-3} = 0,091 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

Capacité d'échange de la résine $pAHBF_1$: Pour une quantité donnée de résine, il y a un nombre déterminé de groupements fonctionnels, qui constitue ce que nous appelons « la capacité d'échange » de la résine on peut exprimer cette capacité sous forme d'une concentration, nombre d'équivalents ioniques par unité de quantité de résine, chaque groupement comptant pour un nombre d'équivalents égal à la charge qu'il porte à l'état ionisé.¹ La capacité d'échange de la résine $pAHBF_1$ sous la forme H^+ :

$$(0,091 \times 10^{-3} \times 1000) / 25 = 3,64 \text{ meq/g}$$

II.8. Synthèse et caractérisation du Poly (acide 4-hydroxy benzoïque formaldéhyde cyclique)

1) Schémas réactionnel :



2) Synthèse du polymère p-AHBF Cyclique :

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux et un Dean Starck, introduisant 0,5moles de para acide hydroxyle benzylique (6.9 g) (Fluka), 0.1moles de formaldéhyde (27.6 ml) (Biochem) 36%; La température est réglée à 70°C, avec une ampoule a coulée ajoutant une quantité de HCl 34%, ensuite on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 08 heures. le polymère est récupéré, puis laver plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude pour éliminer les traces des produits qui n'ont pas réagi (l'acide salicylique restant) ainsi que le catalyseur et, enfin la purification est réalisée par le procédure en utilisant cette fois ci le THF comme solvant et l'eau distillée comme non solvant ce solvant a été choisi après le test de solubilité qui est mentionné au tableau ci-dessous, Le polymère est séché à l'air libre, broyé et tamisé enfin, on obtient une poudre blanche c'est le polymère (p-AHBF cyclique).

(Rdmt =62.13%et $T_f = 179^\circ\text{C}$.)

3) Test de solubilité :

Tableau I.34: Test de solubilité sur le polymère p-AHBF cyclique.

Solvants	CCl_4	CHCl_3	CH_2Cl_2	acétone	EtOH	THF	DMSO
Solubilités	insoluble	insoluble	insoluble	soluble	soluble	soluble	soluble

4) Calcul du pKa :

Le dosage des fonctions acides qui existent dans la résine se fait par la méthode de Gran (Gran, 1952) Elle consiste a mettre 25mg de la résine dans un érlen Meyer contenant une solution de l'électrolyte NaNO_3 0.01M sous agitation pendant 24h pour dé protonés les

groupements carboxyliques de l'oligomère *p*-AHBF cyclique, ensuite on dose avec une solution de HNO_3 0.01N, les fonctions carboxylique sont protonés, et l'excès des protons libres dans la solution est dose avec une solution de NaOH 0.01N. Les mesures ont été effectuées à une température 25°C. La courbe de titrage acido-basique est présentée sur la Figure I.34.

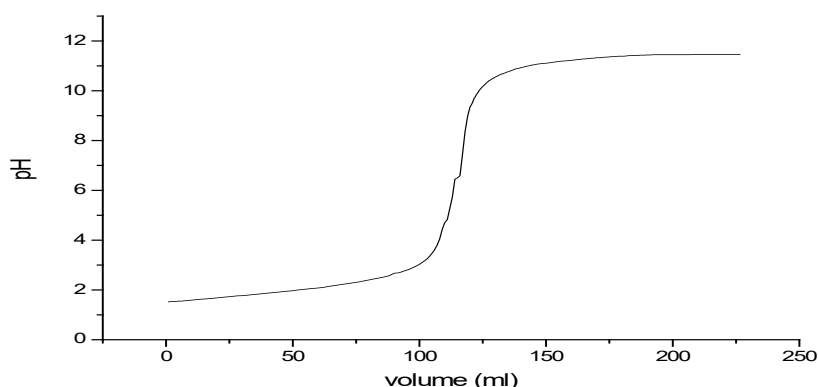


Figure I.34 : Courbe de titrage acido-basique du polymère *p*-AHBF cyclique

Pour déterminer le pK_a de la solution de la résine on trace la courbe de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté le sommet de la courbe représente le point d'équivalence le pK_a correspond au volume de demi-équivalence est de 2.7

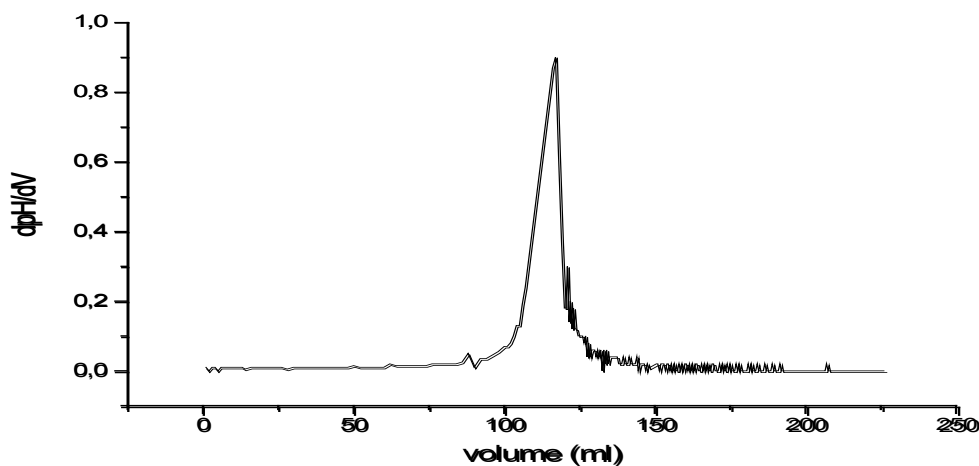


Figure I.35 : Variation de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté

Volume de NaOH ajouté au point d'équivalence : 120 ml

Le nombre de mole des ions H^+ dans la solution : $120 \times 0,01 = 1,02 \times 10^{-3}$ mole

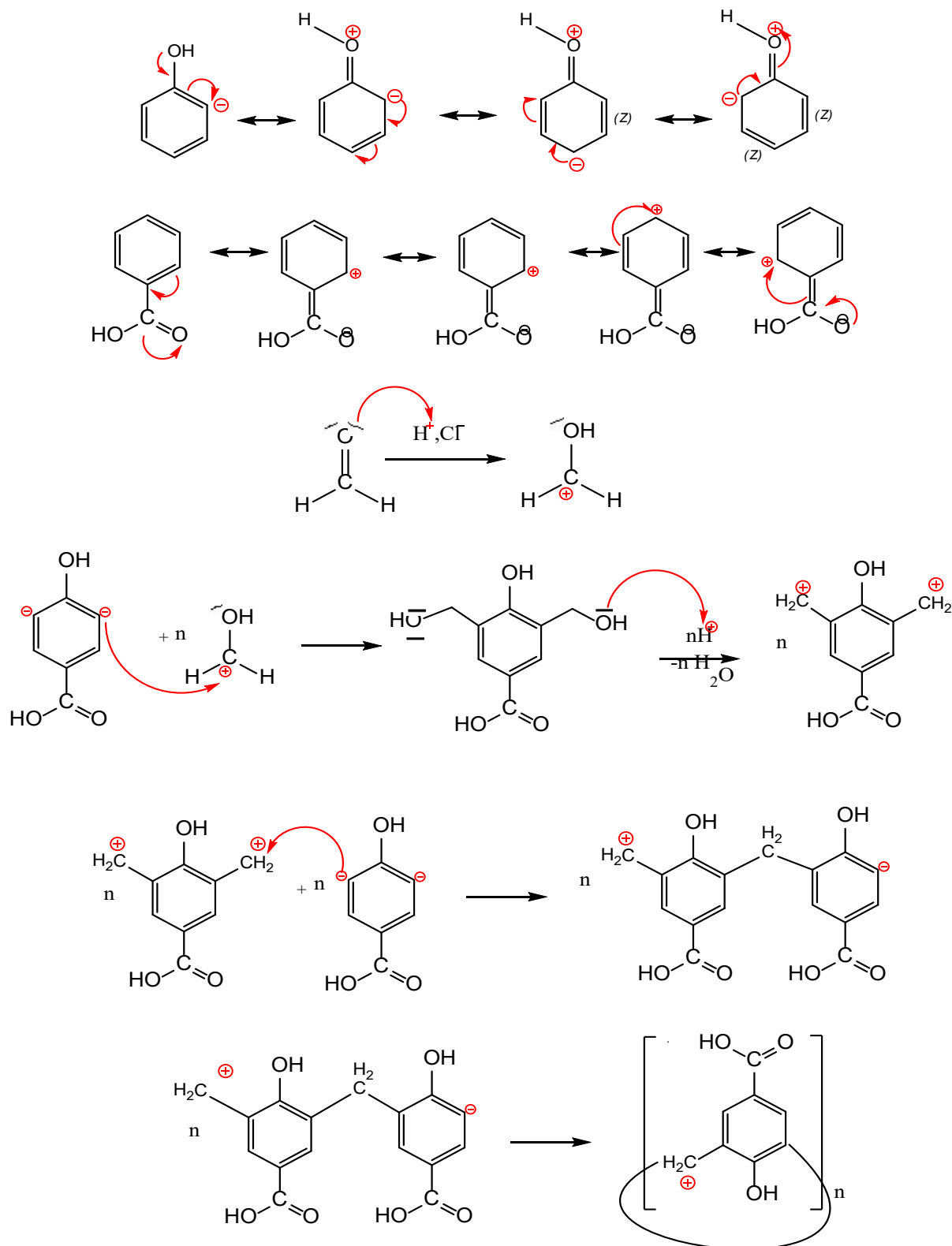
Le nombre de mole des groupements ($-\text{COO}^-$) protonés

Le nombre de mole de HNO_3 initial = 2×10^{-3}

$$2 \times 10^{-3} - 1,02 \times 10^{-3} = 0,98 \times 10^{-3} \text{ mole} \approx 10^{-3} \text{ mole}$$

Capacité d'échange de la résine pAHBF cyclique : La capacité d'échange de la résine pAHBF cyclique sous la forme H^+ : ≈ 40 meq/g

5) Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère p- AHBF cyclique :



La nomenclature de produit finale : 5, 11, 17, 23-tétra-carboxyle-25, 26, 27, 28-tétra hydroxy calix [4] arène.

6) Spectre IR du polymère p-AHBF cyclique :

Le spectre IR dans la figure I.36 ; montre des bandes d'absorptions caractéristiques du polymère p-AHBF cyclique, et leurs attributions sont représentées dans le Tableau I.35

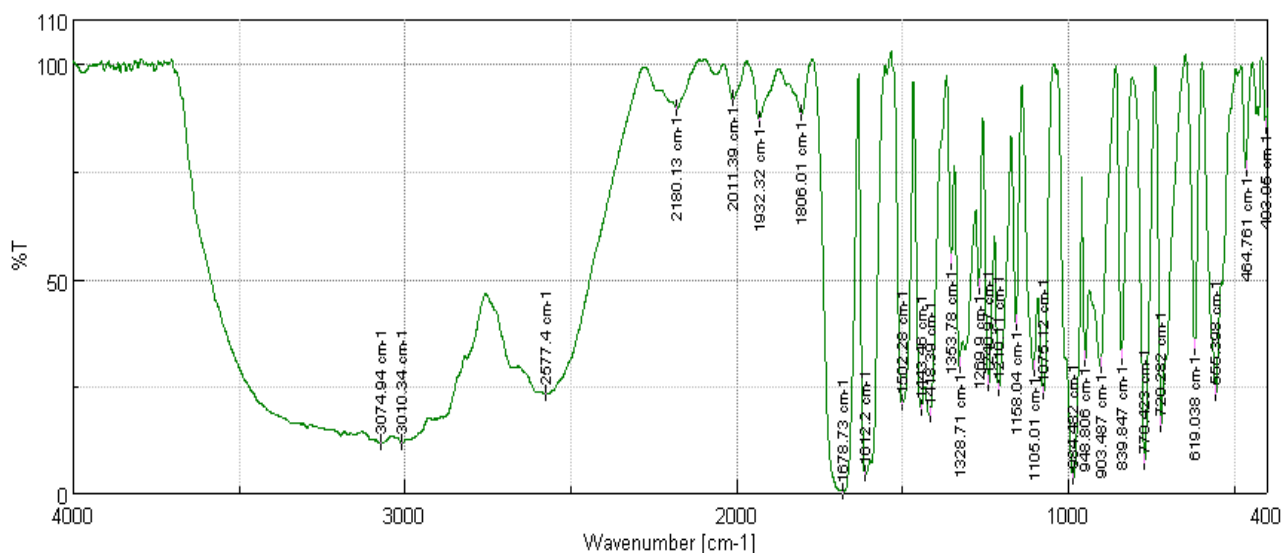


Figure I.36 : Spectre IR du p-AHBF cyclique

Tableau I.35: différentes bandes d'absorption IR du p-AHBF cyclique et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attributions
3074.94-3300	ν de la liaison O-H de l'alcool (large)
2900-3074.94	ν d'O-H associé (acide carboxylique)
2577.4	ν de la liaison (-C-H) aromatique
1685.48	ν du groupement C=O (acide carboxylique)
1612	ν de la liaison (-C=C-) aromatique
1443.46 -1418.39	Vibration de déformation cisaillement du pont méthylène -CH ₂ -
1314.25	Vibration d'élongation de la liaison C-O de l'acide carboxylique
839.847	Vibration de déformation position para substituée
770.423	δ de la position ortho substituée

✓ Interprétation:

La bande large entre 2900-3074.94 cm^{-1} qui correspond à la fonction (-OH) elle est attribuable à la présence d'acide carboxylique.

La position de la bande d'absorption entre 3074.94-3300 cm^{-1} qui correspond à la présence d'-OH d'alcool.

La présence de la bande d'absorption vers 1685.48cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison C=O d'acide carboxylique.

La présence de la bande d'absorption entre $1443.46 - 1418.39\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la présence du pont méthylène qui confirme la formation du polymère.

Spectre RMN du polymère p-AHBF cyclique

Les résultats de l'RMN ^1H des polymères p-AHBF cyclique sont montrés respectivement dans le Tableau I.36 et les spectres sont montrés dans la Figure I.37.

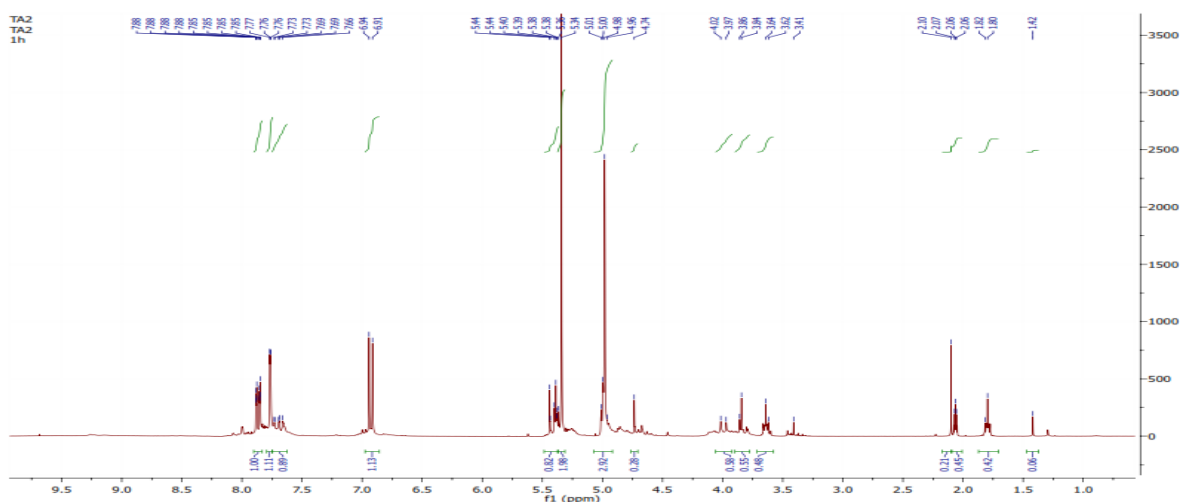


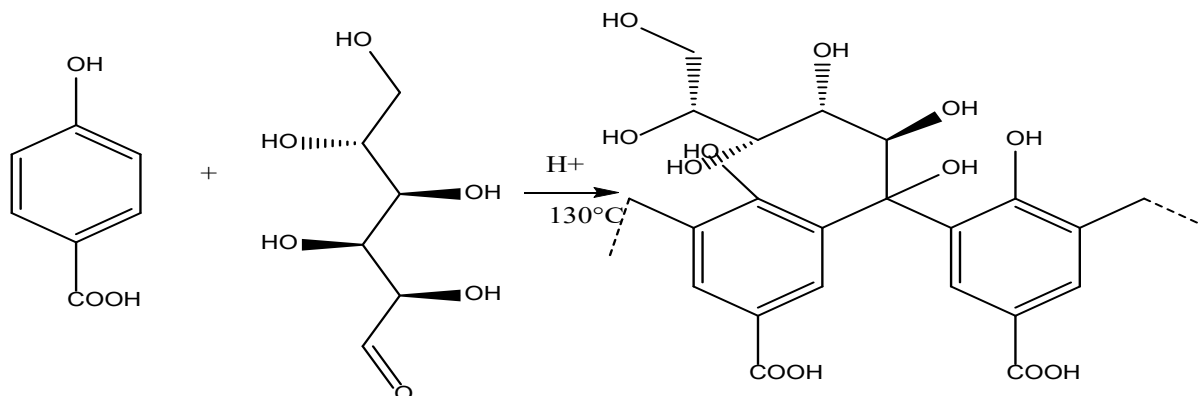
Figure I.37 : Spectre RMN ^1H du polymère p-AHBF cyclique

Tableau I.36 : déplacement chimique des différents protons présent dans le polymère p-AHBF cyclique

δ (ppm)	Attribution
> 9	-OH d'acide carboxylique.
7.66-7.88	-CH aromatique.
6.91 – 6.94	-CH aromatique
5.34 – 5.44	-OH d'alcool.
3.41- 4.02	-CH ₂ OH
1.42-2.10	-CH ₂ - proton du pont.

**II.8. Synthèse et caractérisation du poly (acide 4-hydroxyle benzoïque D-Glucose)
linéaire :**

1. Schémas réactionnel :



2. Mode opératoire

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux et un thermomètre on introduit 13,94 g d'acide salicylique (0,099 mole), et 9 g de glycose (0,045 mole), la température est réglée entre 120-150 °C on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 1heure et avec une ampoule on ajoute 0.01 g d'acide sulfurique.

Après 2 heures, on récupère le contenu du ballon et on ajoute 1.7ml de solution de soude (1M) pour la neutralisation. Ensuite on élimine l'eau.

Nous avons purifié le produit de synthèse par utilisation d'acétone 99% comme solvant, ce dernier a été choisi après le test de solubilité qui est mentionné au Tableau ci-dessous.

Tableau I.36 : Test de solubilité sur le polymère p-AHBDG

Solvants	CCl_4	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	Acétone	Et OH	THF	DMSO
Solubilités	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble	Peut Soluble	Peut Soluble	Insoluble

Nous faisons dissoudre le produit de synthèse dans minimum de solvant, cette solution est rempli dans une burette, l'écoulement ne se fait goutte à goutte dans un bécher qui contient l'eau distillée, la résine est séchée a l'air libre et broyée enfin on obtient une poudre noire.

3. Détermination du pK_a de la résine

La résine est un composé polyacide, pour déterminer son pK_a on procède comme pour l'oligomère précédant : On aura le graphe suivant :

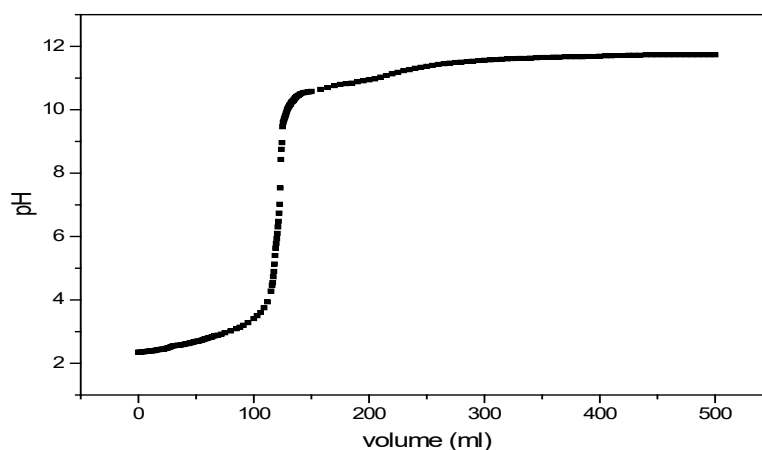


Figure I.38: Variation du pH de la résine en fonction du volume de Na OH.

4. Calcul du pK_a de la résine

En s'appuyant sur la méthode des dérivés on aura le graphe suivant :

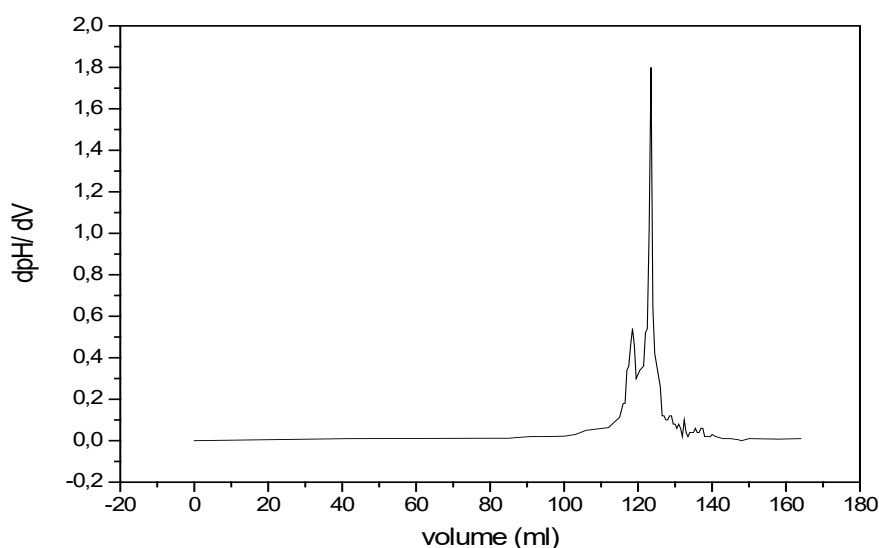


Figure I.39 : Graphe représentant l'allure de la fonction suivante $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V)$

A partir du graphe $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V)$ on a l'ordonnée du sommet correspond à $V_{eq} = 128$ ml, comme le pK_a correspond au pH à la demi équivalence ($V = 64$ ml) et en projetant cette valeur sur le graphe 1.40. on aura le $pK_a = 4.28$. On peut remarquer une autre valeur de pK_a un peu faible correspond à $V_{eq} = 118$ ml, comme le pK_a correspond au pH à la demi équivalence ($V = 59$ ml) et en projetant cette valeur sur le graphe 1.41. on aura le $pK_a = 2.4$.

5. Caractérisation Par spectroscopie IR

Le spectre IR dans la figure I.40 montre des bandes d'absorptions caractéristiques de la résine p-AHBDG, et leurs attributions sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau I.37 : Différentes bandes d'absorption IR de la résine synthétisée

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
ν_{OH}	3200-3500 3241.75	Bande d'OH Vibration d'élongation OH acide
ν_{CH}	3065.3	Aromatique
ν_{CH}	2859.92	Aliphatique
$\nu_{(C=O)}$	1660.41	Acide carboxylique
$\nu_{(C=C)}$	1611.23-1578.45	Cycle benzénique
$d_{ip(OH)}$	1363.6	Phénolique
$\nu_{ip(C-O)}$	1232.4	Phénolique
$d_{ip(CH)}$	1103.2-1014.5	Aromatique
$d_{op(CH)}$	890.952	Para substitué
$d_{op(CH)}$	758.85	Ortho substitué

✓ Interprétation:

La position de la bande d'absorption vers $1660,41 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à La vibration d'élongation du groupement C=O indique que le groupement C=O est conjugué avec une double liaison (cycle aromatique)

La bande large entre $3065 \text{ à } 3400 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la fonction OH elle est attribuable à la présence d'acide carboxylique et d'alcool.

La vibration de déformation de la liaison C-H indique la présence du groupement -CH- (pont méthylène).

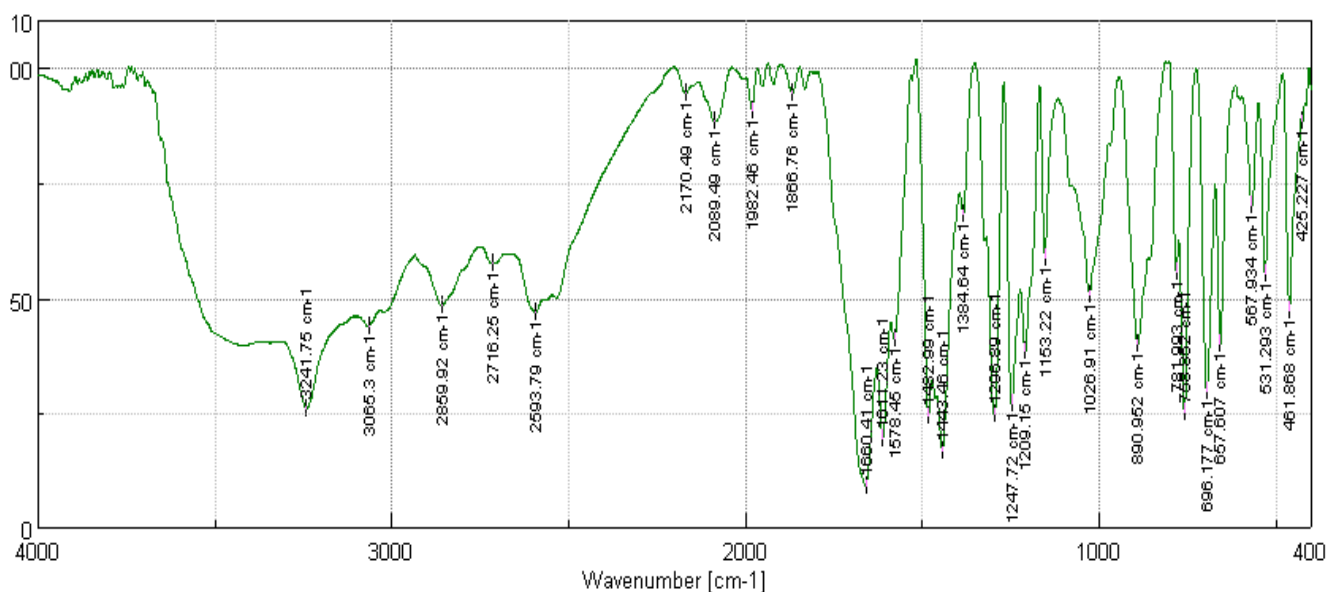


Figure I.40: Spectre infrarouge de polymère p-AHBDG

6. Analyse par RMN du polymère p-AHBDG :

a) Analyse par RMN 1H

Le type d'appareil utilisé : Brücker 400 MHz. La multiplicité des signaux est représentée par les abréviations suivantes : (s) : singulier ; (m) : multiplet.

Le polymère est dissous dans l'acétone. Les déplacements chimiques caractéristiques sont donnés sur le tableau suivant si dessous:

Tableau. I.38: Déplacement chimique des protons du polymère p-AHBDG

Structure	δ (ppm), intensité	Attribution
	(2,05-2,23,d)	H_m
	(1, 42, d)	H_d
	(4, 25, s)	H_a
	(6.7-6.93, s),	$H_{c\text{aromatique}}$
	(11,15, s)	H_b
	(3,61-3,66, m)	$H_{n, l, j, g, f}$
	(1,78-1,82, m)	$H_{e, h, i, k}$

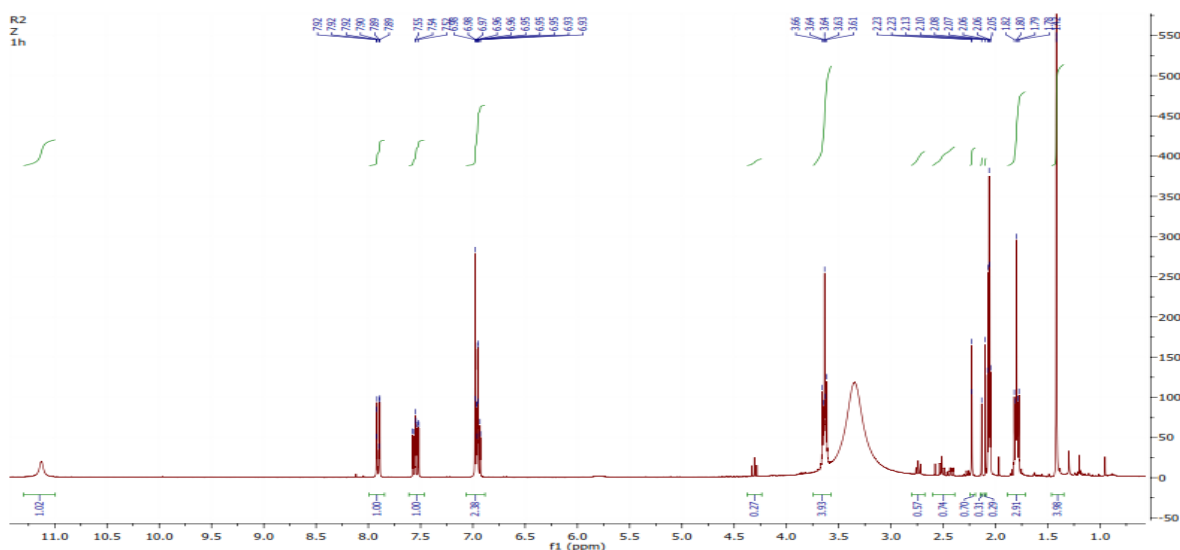


Figure I.41: Spectre RMN 1H de polymère p-AHBDG

b) Analyse RMN¹³C

RMN¹³C est parmi les techniques spectroscopiques utilisées afin de déterminer la structure de notre produit. Elle repose sur le couplage carbone proton. L'analyse a été faite au laboratoire de la chimie des polymères à l'université d'Oran ESSénia.

L'échantillon a été dissous dans le DMSO déterré, les résultats sont portés sur le tableau ci-dessous :

Tableau I.39: Déplacement chimique des carbones

Structure	Attribution	δ (ppm)
	C_a	205,32
	C_b	135,86
	C_c	119,06
	C_d	25,25
	COOH	130,35
	$C_{e,f,g,h,i}$	28,16-29,81

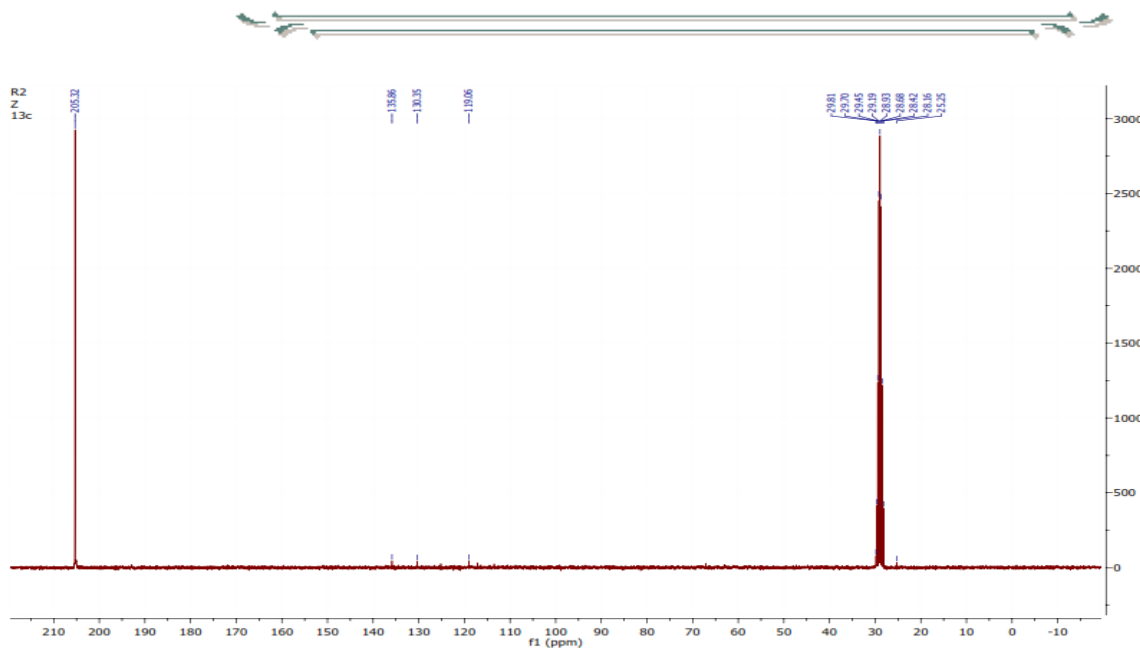


Figure I.42 : Spectre RMN ^{13}C de la résine p-AHBDG

7. Analyse par DSC du polymère p-AHBDG

On a pris 9.5mg de la résine, mise dans une capsule d'appareil de type SETARAMDSC131, le test a été fait à l'université d'ORAN laboratoire du polymère. Le thermo gramme est le suivant :

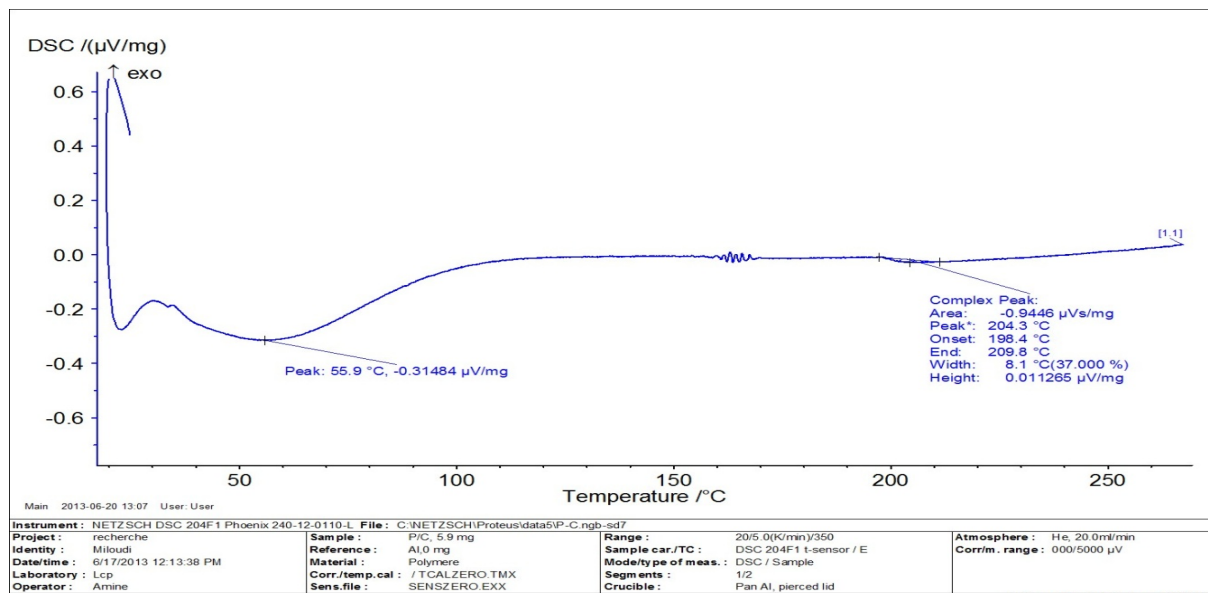


Figure I.43 : thermo gramme de la résine p-AHBDG

✓ Interprétation :

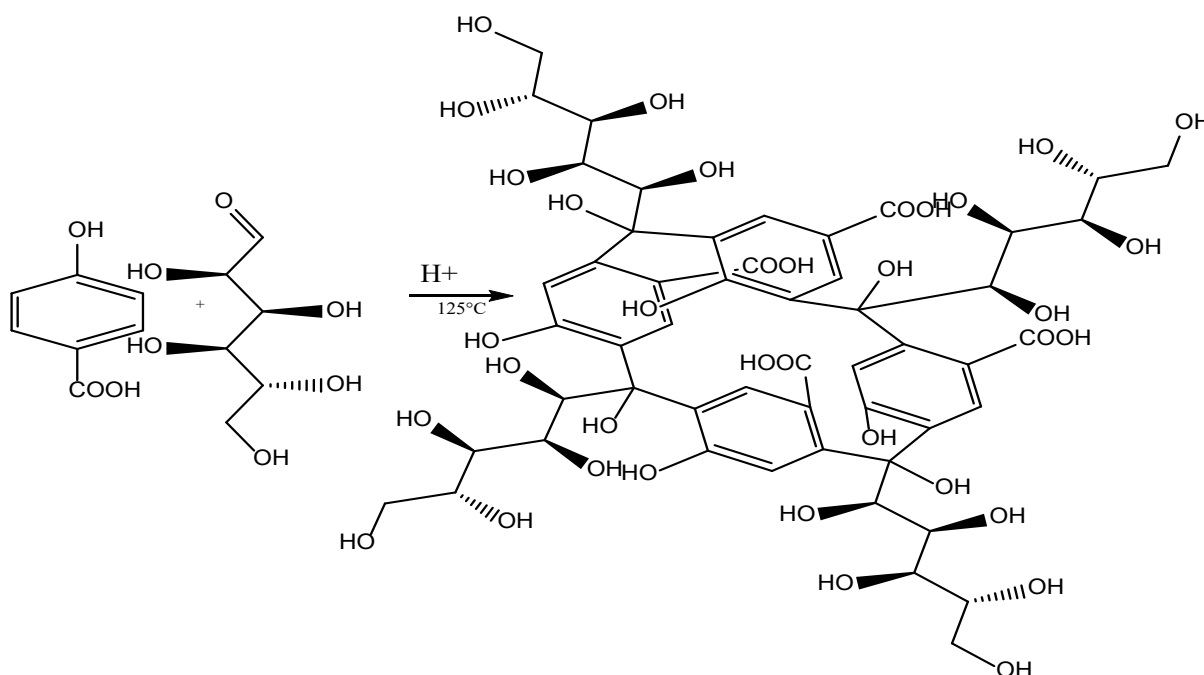
D'après le thermogramme on tire les résultats suivants :

La température de la transition vitreuse est de (55,9°C).

La température de fusion est de (198,4°C).

II.9. Synthèse et caractérisation de polymère p-AHBDG cyclique:

1) Schémas réactionnel :



2) Mode opératoire

Nous avons fait la même synthèse avec le même rapport molaire en remplaçant le formaldéhyde qui est toxique pour l'environnement par le D-Glucose. (La synthèse de ce produit a donnée différent valeurs après réalisation de 3 essais dans les mêmes conditions opératoires, les valeurs seront mentionnées lorsque l'écart est un peu élevé).

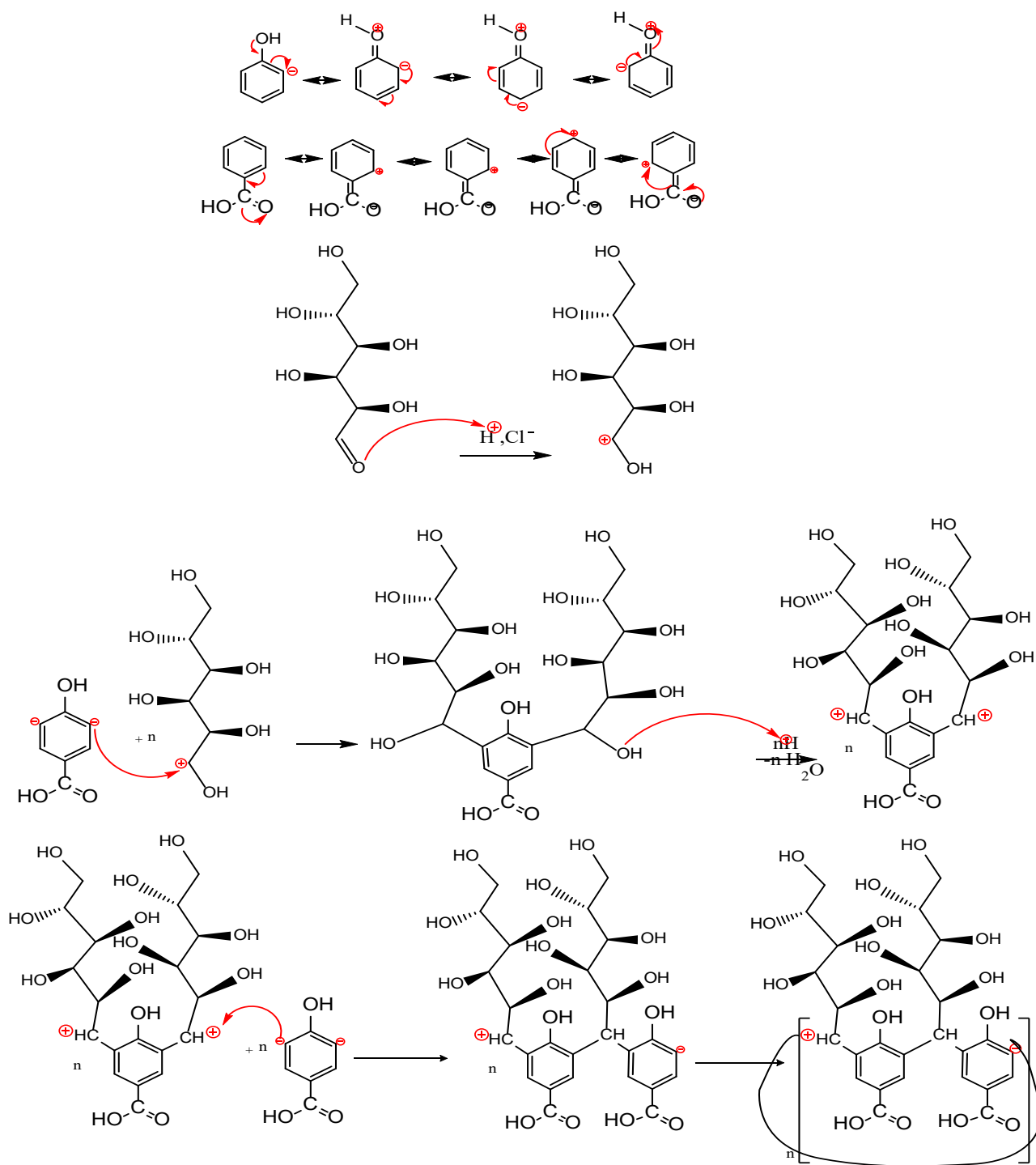
Dans le même réacteur chimique on introduit du p- acide phénol (0,01mole), et la D- glycose (0,05 mole) la température est réglée a 125°C on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 1heure et avec une ampoule on ajoute une quantité précise d'acide chlorhydrique. Après 4 heures, on récupère le contenu du ballon et on ajoute une solution de soude (1M) pour la neutralisation. L'excès des réactifs (Glucose et l'acide salicylique) sont récupérés après la purification du polymère dans un solvant approprié ; le Rdmt = 81.56% et 65.5% et 68.9.

3) Test de solubilité :

Tableau I.40 : Test de solubilité du polymère p-AHBDG cyclique:

Solvants	CCl_4	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	acétone	Et OH	THF	DMSO
Solubilités	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	Peu soluble	Soluble (15 ^h)	Soluble (1j)

4) Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère p-AHBDG cyclique:





5) Caractérisation du polymère p- AHBDG cyclique:

A. Analyse par spectroscopie IR du polymère p-AHBDG cyclique:

Le spectre IR dans la Figure I.44 montre des bandes d'absorptions caractéristiques du polymère p-AHBDG cyclique, et leurs attributions sont représentées dans le Tableau I.42.

Tableau I.42: différentes bandes d'absorption IR du polymère p-AHBDG cyclique et leurs attributions

Absorption ν (cm^{-1})	Bande d'absorption
ν_{OH} (Aliphatique, aromatique, acide)	2500-3400 cm^{-1}
ν_{CH} Aromatique	2800 cm^{-1}
aliphatique	2922,54 cm^{-1}
ν_{CH_2}	1118,13 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-O}}$	1241.69-1314.98
$\nu_{\text{C=C}}$	1604,50 cm^{-1}
Vibration de déformation position ortho substituée	768.49

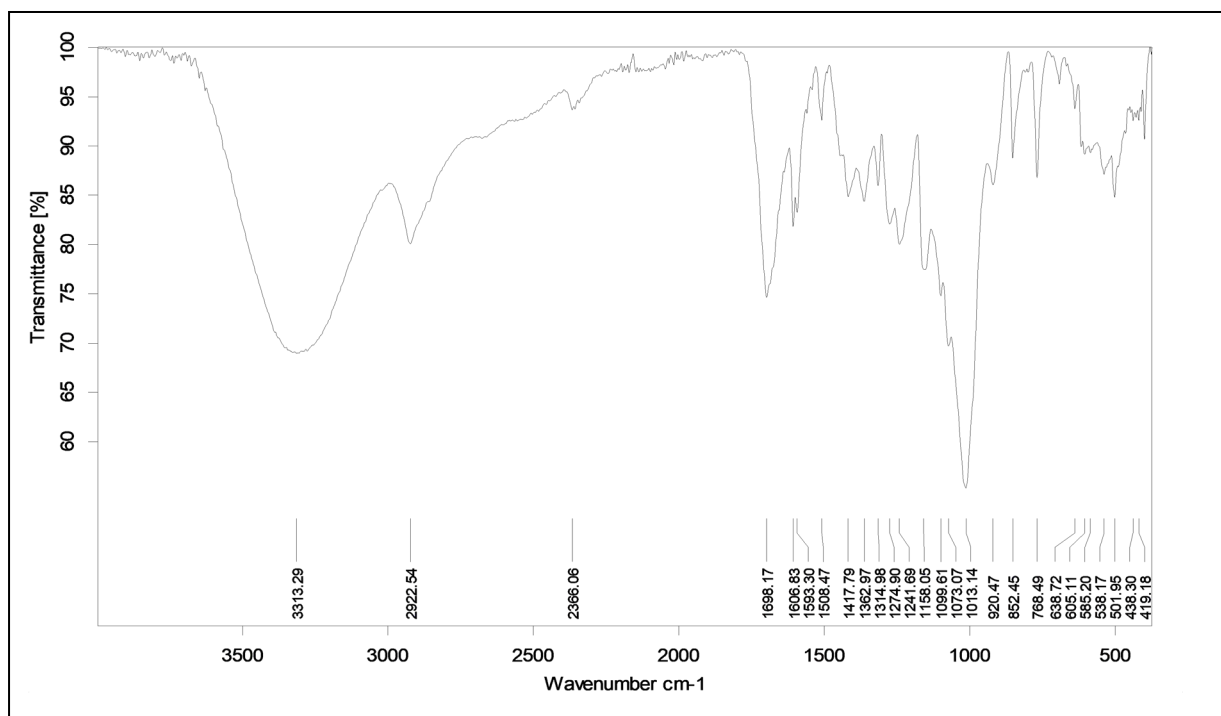


Figure I.44 : spectre IR du p-AHBDG cyclique

✓ Interprétation

La bande large vers $3000-3313.29\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la présence -OH d'acide carboxylique, et à la fonction (-OH) elle est attribuable à la présence d'alcool.

La position de la bande d'absorption vers 2922.54 cm^{-1} attribuable à la liaison C-H.

La présence de la bande vers 1013.41 cm^{-1} qui correspond à la Vibration de déformation position ortho substituée du pont -CHR-

La présence de la bande d'absorption vers 1698.17 cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison (-C=O) de l'acide carboxylique.

La présence de la bande vers 772.35 cm^{-1} qui correspond à la Vibration de déformation position ortho substituée qui confirme la formation du pont polymérique.

B. Analyse par RMN :

▪ RMN¹H

Tableau. I.43: Déplacement chimique des protons du polymère p-AHBDG_C

Structure	Attribution	$\delta\text{ ppm}$
	H_A	3.63
	$H_{A'}$	4.97
	H_B	6.64
	$H_{C,D,E}$	3.31-3.33
	H_G	3.61
	$-\underline{CH}_2$	1.21-1.17

C. DSC du polymère du p-AHBDG cyclique:

L'analyse (DSC) permet de caractériser l'état physique des polymères en mesurant la température de transition vitreuse T_g .

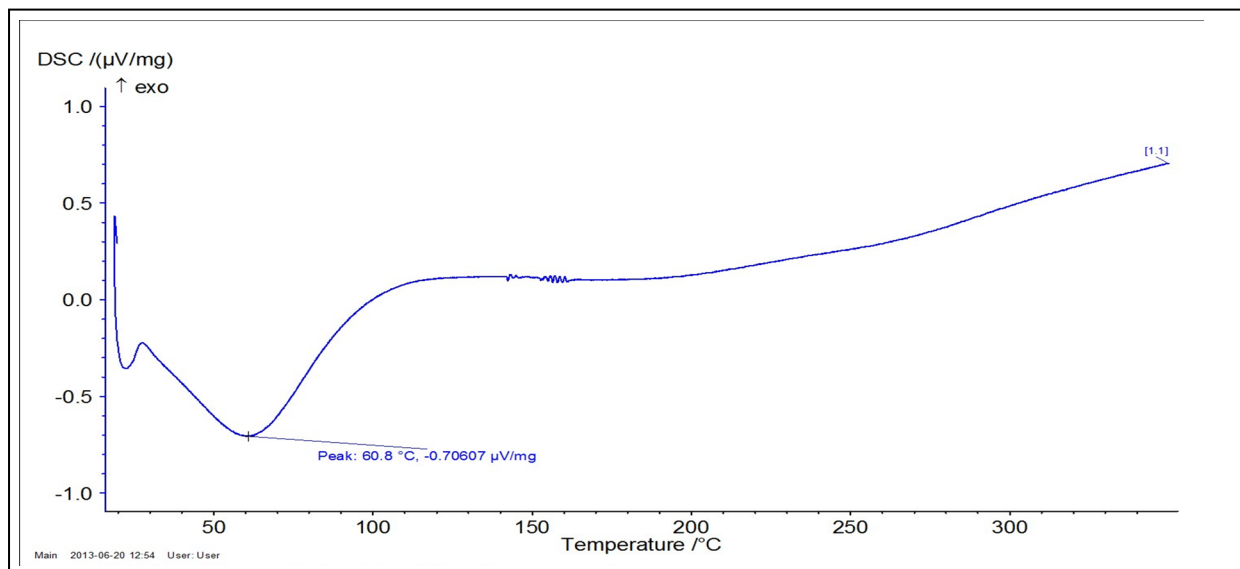


Figure I.45 : Thermogramme DSC du polymère du p-AHBDG cyclique

✓ Interprétation

Le polymère obtenu donne un thermogramme (figure I.45) qui présente un pic endothermique avec une $T_g=60.8^\circ\text{C}$.

D. Détermination du pK_a du polymère p-AHBDG cyclique

Le poly p-AHBDG cyclique est un composé polyacide, pour déterminer son pK_a on procède comme suit : afin de déprotoner le polymère synthétisé on le mis sous agitation dans une solution de solution de $\text{NaNO}_3(0,01 \text{ M})$ pendant 24h, après on dose avec une solution de $\text{HNO}_3(0,01\text{M})$ jusqu'à le pH fixe puis on dose la solution par $\text{NaOH}(0,01\text{M})$.

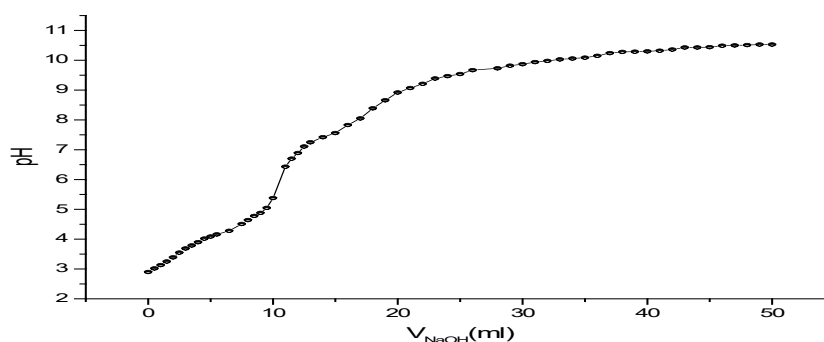


Figure I.46: variation du pH du polymère du p-AHBDG cyclique en fonction du volume de NaOH

E. Calcul du pK_a du polymère du p-AHBDG cyclique

En s'appuyant sur la méthode des dérivés on aura le graphe suivant :

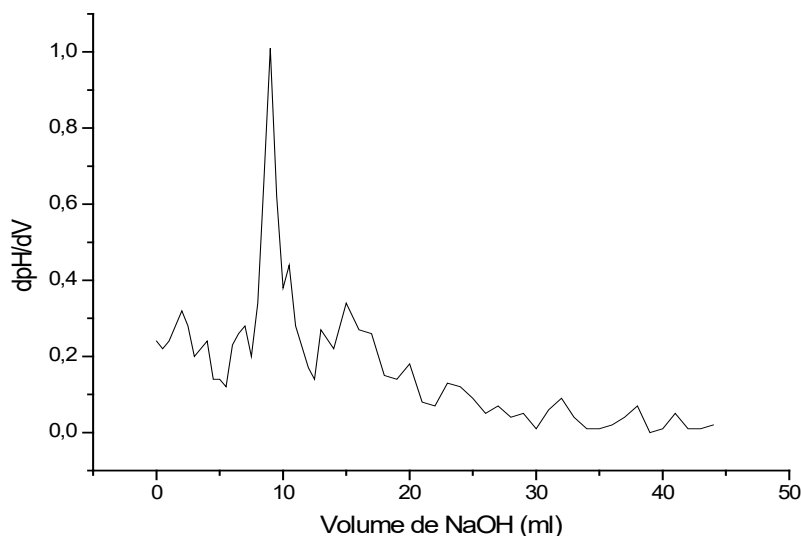


Figure I.47 : Graphe représentant l'allure de la fonction suivante $dpH/dv = f(V)$

A partir du graphe on a l'ordonnée du sommet correspond à $V_{eq} = 10$ ml comme le pK_a correspond au pH à la demi équivalence ($V=5$ ml) et en projetant cette valeur sur le graphe (Figure I.46) nous aurons un $pK_a = 3,75$.

II.10. Synthèse de poly (résorcinol-Formaldéhyde) (pRF)linéaire :

a) Mode opératoire :

En présence d'un catalyseur acide on ajoute (0,1 mole) de Formaldéhyde et (0.1 mole) du résorcinol après l'avoir laissé avec une forte agitation à 25°C pendant (12 jour) le mélange résultant est purifié après le choix du solvant de recristallisation. Le solide rose est ensuite récupéré à un rendement de 49%.

b) Test de solubilité :

Tableau I.44: Test de solubilité poly (résorcinol-Formaldéhyde) linéaire:

Solvants	L'eau	Ethanol	DMSO	THF	Chloroforme	acétone
solubilité	insoluble	soluble	Peu soluble	Peu soluble	insoluble	soluble

c) Spectre IR du poly (résorcinol-Formaldéhyde) linéaire:

Le spectre IR de la résine poly (résorcinol-Formaldéhyde) est montré dans la Figure I.48 ; et les principales bandes sont résumées dans le Tableau I.45

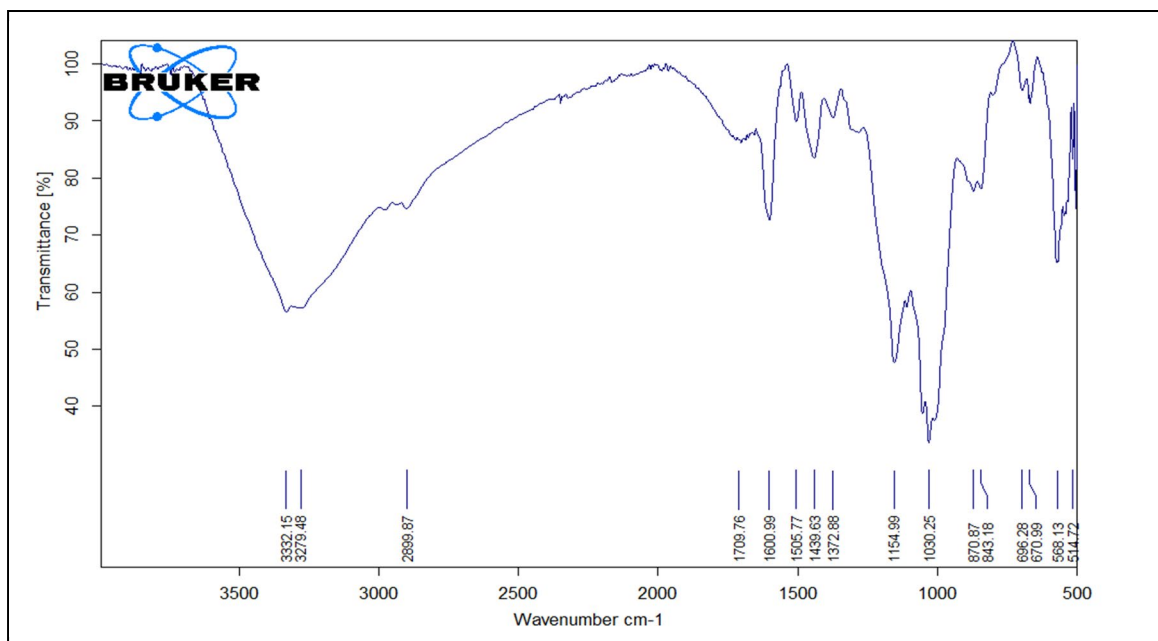


Figure I.48: spectre IR du poly (résorcinol-Formaldéhyde).

Tableau I.45: Assignement des bandes IR du (poly (résorcinol-Formaldéhyde)).

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3332.15-3279.49	Vibration d'élongation de liaison -OH
2899.87	Élongation de liaison C-H aromatique.
1600.99	Vibration d'élongation de liaison C=C
1430.63	Vibration déformation de liaison C-H de CH ₂ .
1154	Déformation de la C-O aromatique
870.87-843.55	Vibration déformation de liaison C-H aromatique tri
568.13	substitue vicinal (position ortho).

✓ Interprétation :

La bande large entre 3332.15-3279.49 cm⁻¹ est attribuable aux groupements de la fonction hydroxydes

La position de la bande d'absorption entre 2899.87cm⁻¹ qui correspond à la présence =C-H aromatique.

La présence de la bande d'absorption vers 1685.48cm⁻¹ qui correspond la vibration de la liaison C=C aromatique.

La présence de la bande d'absorption entre 1430.36cm⁻¹ qui correspond à la présence du pont méthylénique qui confirme la formation de notre oligomère

La présence de la bande d'absorption vers 568.13 cm⁻¹ qui correspond à la position Ortho.



d) Analyse par spectroscopie RMN :

1) Spectroscopie RMN 1H de la poly (résorcinol-Formaldéhyde):

Les résultats de l'RMN 1H de la résine poly (résorcinol-Formaldéhyde): est montré dans le Tableau I.46 ; et le spectre est montré dans les Figures I.49.

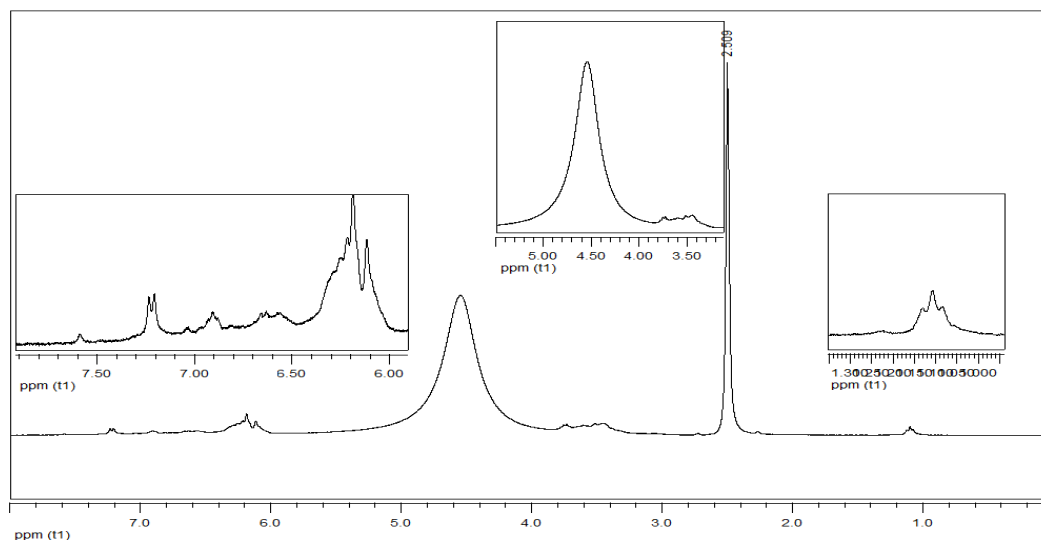


Figure I.49 : spectre RMN 1H du pRF à 25-20°C.

Les résultats de l'RMN 1H d'oligomères PRF linéaire sont montrés respectivement dans le tableau I.46 ; et les spectres sont montrés dans la figure I.49

Tableau I.46 : déplacement chimique RMN 1H du poly RF (H^+ /20-25°C).

δ (ppm)	attributions
3.448-3.766	$-\underline{CH}_2-$
4.546	$-\underline{OH}$
6.121-6.223	$-\underline{CH}$ aromatique
6.596	$\underline{CH}$ aromatique
6.913	$\underline{CH}$ aromatique
7.235	$\underline{CH}$ aromatique

2) Spectroscopie RMN ^{13}C de la poly (résorcinol-Formaldéhyde):

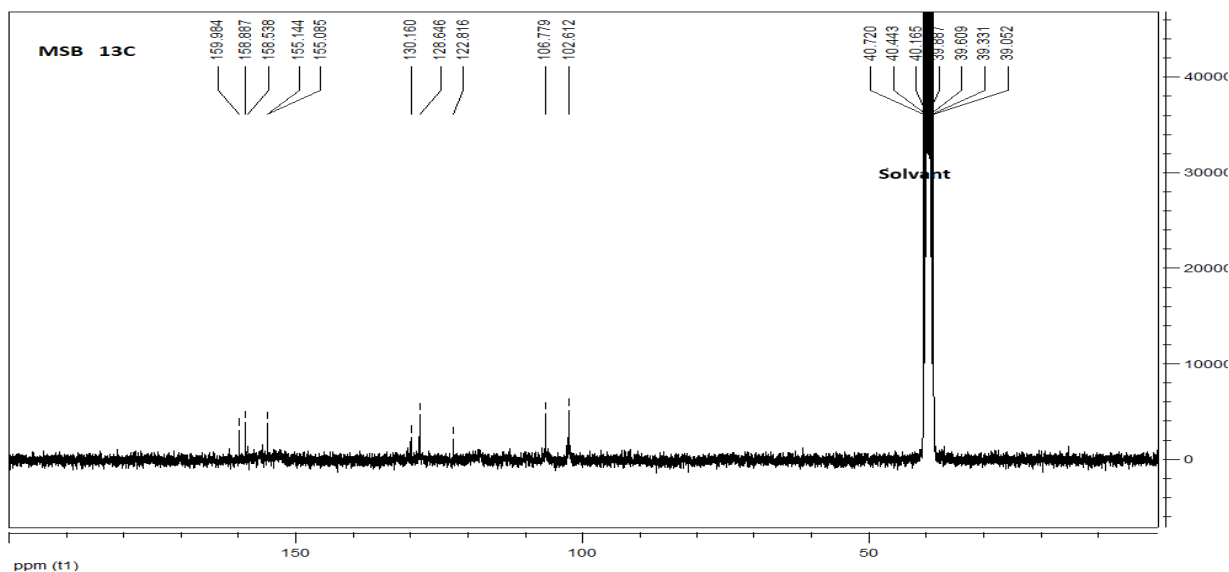


Figure I.50 : spectre RMN ^{13}C du poly (résorcinol-Formaldéhyde) (H^+ /20-25°C).

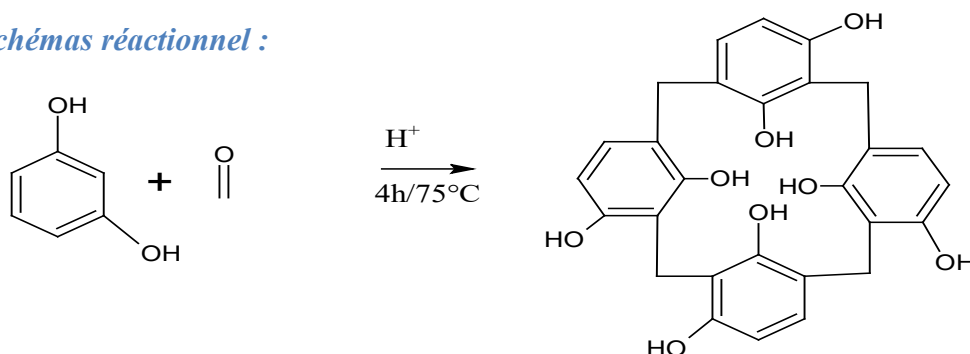
Les résultats de l'RMN ^{13}C de l'oligomère poly (résorcinol-Formaldéhyde): sont montrés respectivement dans le tableau 11 et les spectres sont montrés dans la figure I.50

Tableau I.47 : déplacement chimique RMN ^{13}C du poly (résorcinol-Formaldéhyde): (H^+ /20-25°C).

δ (ppm)	Attributions
43.77	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ carbone du pont méthylénique
106.77	$-\underline{\text{C}}\text{H}$ -aromatique en méta
128.64-130.16	$-\underline{\text{C}}\text{H}$ - aromatique en ortho
155.08-159.98	$-\underline{\text{C}}\text{-OH}$

II.11. Synthèse de poly résorcinol formaldéhyde cyclique :

1) Schémas réactionnel :





2) Mode opératoire :

En réalisant un montage à reflux (60-75°C) pendant 4 h j'ajoute (0.1mol) de résorcinol et (0.1mol) de formaldéhyde dans 40 ml d'eau, en présence de HCl concentré. Nous obtiendrons un gel orange ; après recristallisation essorage et filtration, la poudre obtenu est séchée à l'air libre ; le polymère de couleur jaunâtre à une $T_f = 170^\circ\text{C}$ et un $R_{dmt} = 16.36\%$

3) Test de solubilité :

Tableau I.48: Test de solubilité poly (résorcinol-Formaldéhyde) cyclique:

Solvant	L'eau	Ethanol	DMSO	THF	Chloroforme	Acétone
Solubilité	insoluble	Soluble	Peu soluble	Peu soluble	insoluble	Soluble

4) Analyse par spectroscopie IR

Le spectre IR dans la figure I.51 ; montre des bandes d'absorptions caractéristiques d'oligomère Calix [4] resorcirène (60-75°C) et leurs attributions sont représentées dans le Tableau I.49.

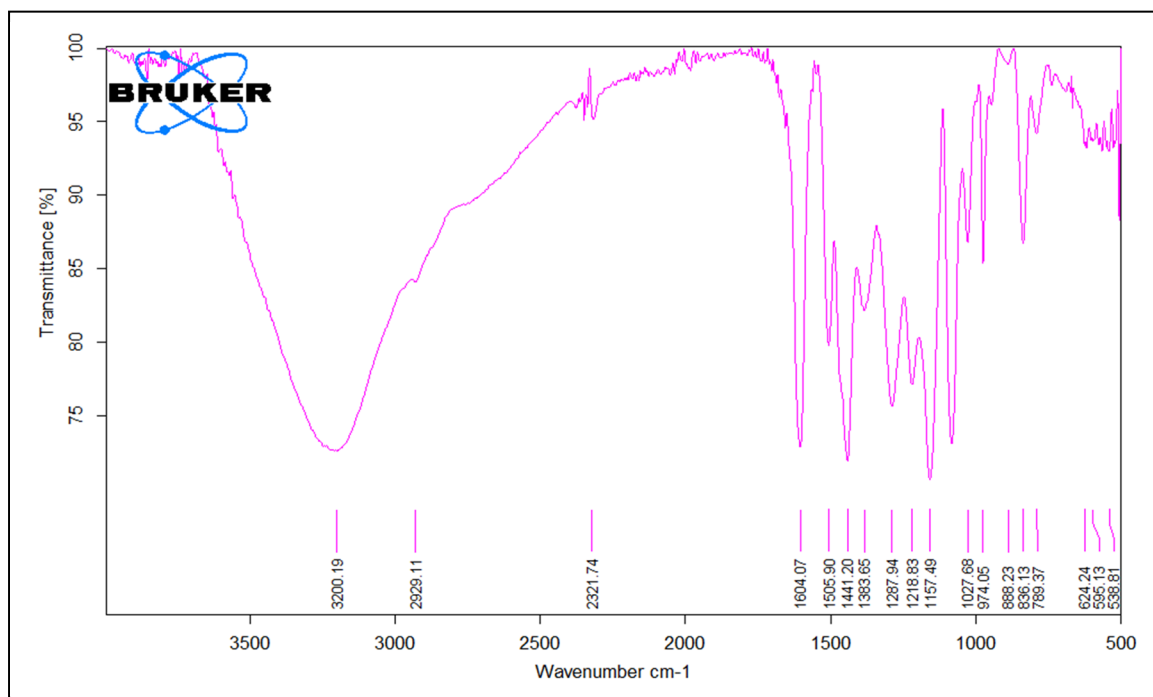


Figure I.51 : Spectre RMN ¹H du poly (résorcinol-Formaldéhyde) cyclique



Tableau I.49 : différentes bandes d'absorption IR du Calix [4] resorcirène et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm⁻¹)	Attributions
3200.19	ν -OH
2929.11	ν -CH aromatique
1604.07	ν -C=C
1441.20	ν -CH aliphatique du pont CH ₂ .
1027.68	δ _{C-O} d'alcool aromatique.
888.2	δ _{C-H} aromatique tri substitué asymétrique.
539	δ _{C-H} aromatique tri substitue vicinal (position ortho).

✓ **Interprétation :**

La bande large à 3200.19 cm⁻¹ est attribuable aux groupements de la fonction hydroxydes

La position de la bande d'absorption 2929.11cm⁻¹ qui correspond à la présence de = C-H aromatique.

La présence de la bande d'absorption vers 1604.07cm⁻¹ qui correspond à la vibration de la liaison C=C aromatique.

La présence de la bande d'absorption entre 1441.20cm⁻¹ qui correspond à la présence du pont méthylénique qui confirme la formation de notre oligomère

La présence de la bande d'absorption vers 539 cm⁻¹ qui correspond à la position Ortho occupée.

5) Analyse par spectroscopie RMN/

1) Analyse par RMN¹H

Les résultats des déplacements chimiques caractéristiques de l'RMN¹ H de l'oligomère Calix [4] resorcirène cyclique sont montrés respectivement dans le tableau I.50 ; et le spectre dans la figure I.52.

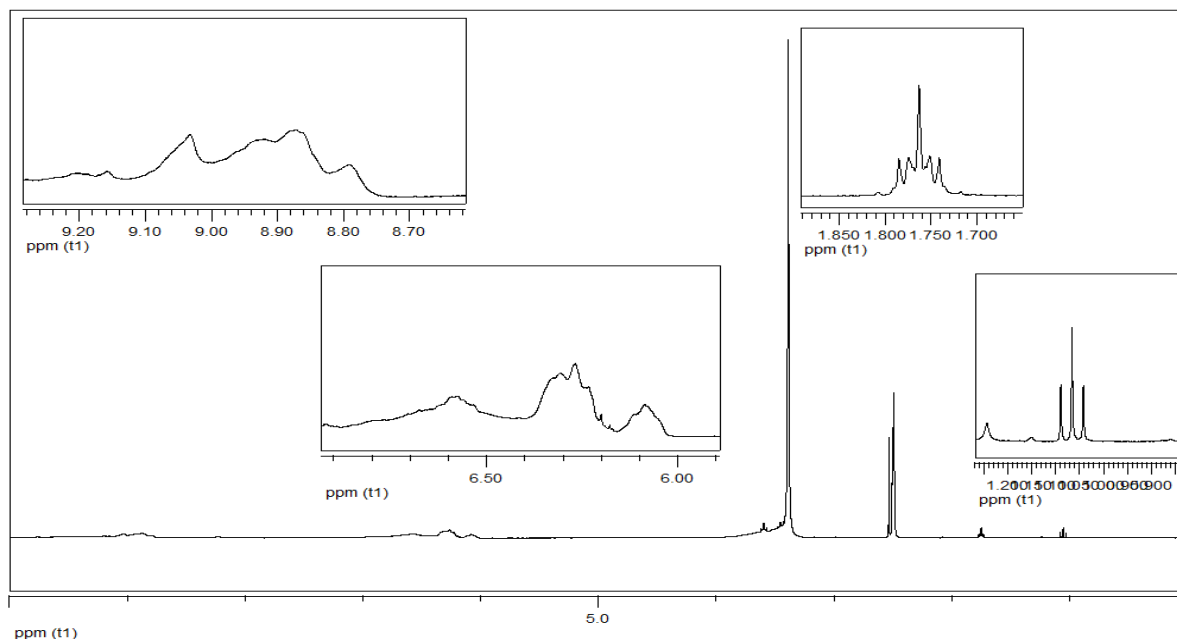


Figure I.52 : spectre RMN^1H du Calix [4] resorciné (75°C).

Tableau I.50 : déplacement chimique HRMN du Calix [4] resorciné (75°C).

δ (ppm)	Attribution
3.400-3.589	Proton aliphatique $Ph-CH_2$
6.083-6.597	Proton aromatique $Ph-H$
8.739-9.565	Proton du groupement hydroxyle $O-H$

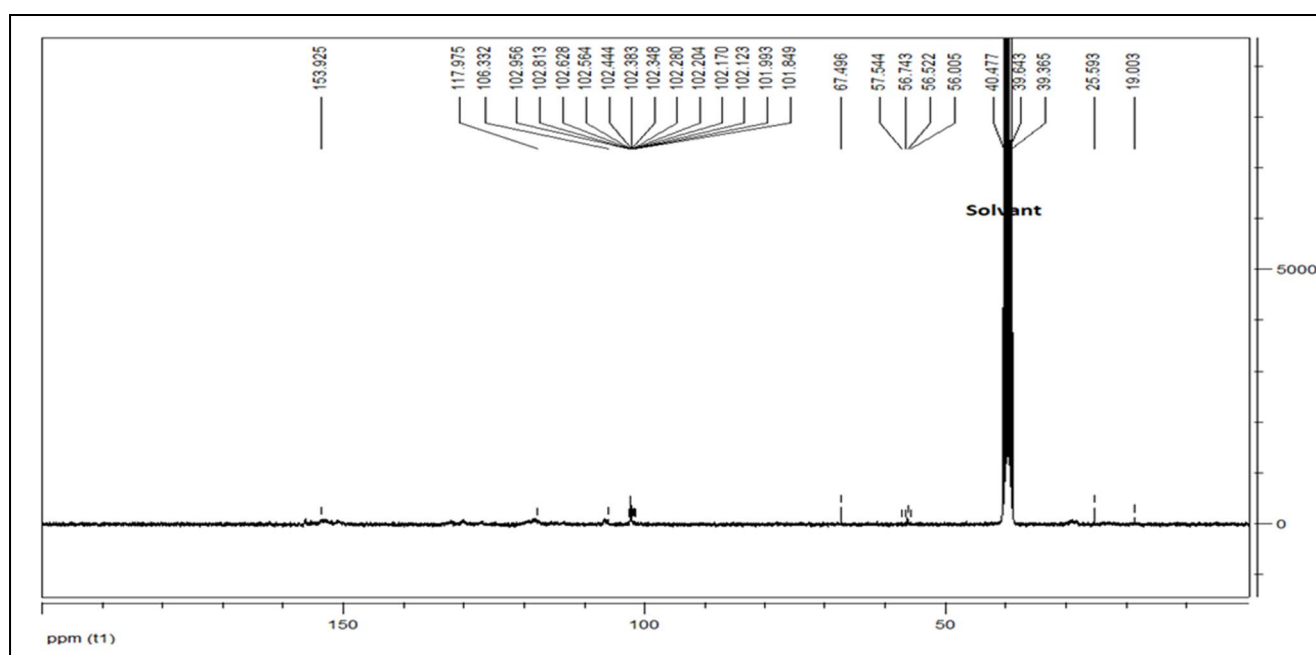


Figure I.53 : spectre $RMN^{13}C$ du Calix [4] resorciné (75°C)

2) Analyse RMN¹³C

RMN¹³C est parmi les techniques spectroscopiques utilisée afin de déterminer la structure de notre produit. L'échantillon a été dissous dans le solvant déterré, les résultats sont portés sur le tableau ci-dessous

Tableau I.51 : déplacement chimique RMN¹³C du Calix [4] resorcirène (75°C).

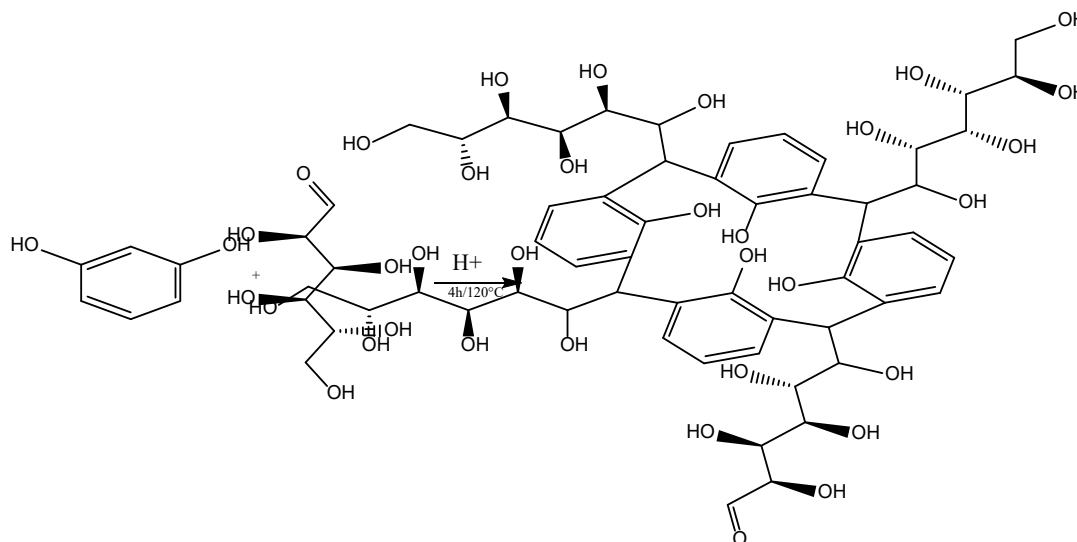
δ (ppm)	Attribution
56.005-57.544	Carbone sp^3 ph-CH ₂ -ph
67.496	Carbone -CH
101.84-117.97	Carbone sp^2 =C-
153.92	Carbone lié au groupement hydroxyle

✓ Interprétation :

Dans le but de diminuer la toxicité des réactifs utilisés nous suggérant de remplacer premièrement l'aldéhyde par le D-glucose.

II.12. Synthèse de poly résorcinol D-glucose cyclique :

1) Schémas réactionnel :



2) Mode opératoire :(en présence de HCl):

Dans un ballon tricol à l'aide d'un montage à reflux un mélange équimolaire de (0.1mol) de résorcinol et de D-glucose dans 40 ml d'eau, ajoutant soigneusement 10 ml d'acide à 120°C pendant 4 h ; le produit obtenu est refroidi dans un bain de glace. (Rdmt = 75.89% ; T_f = en présence HCl par contre en présence de H₂SO₄ Rdmt= 90.88% ; T_f = 210°C).

3) Analyse par spectroscopie IR :

Le spectre IR dans la figure I.56 montre des bandes d'absorptions caractéristiques l'oligomère Calix [4] D-glucose resorcirène (120°C) et leurs attributions sont représentées dans le tableau I.49.

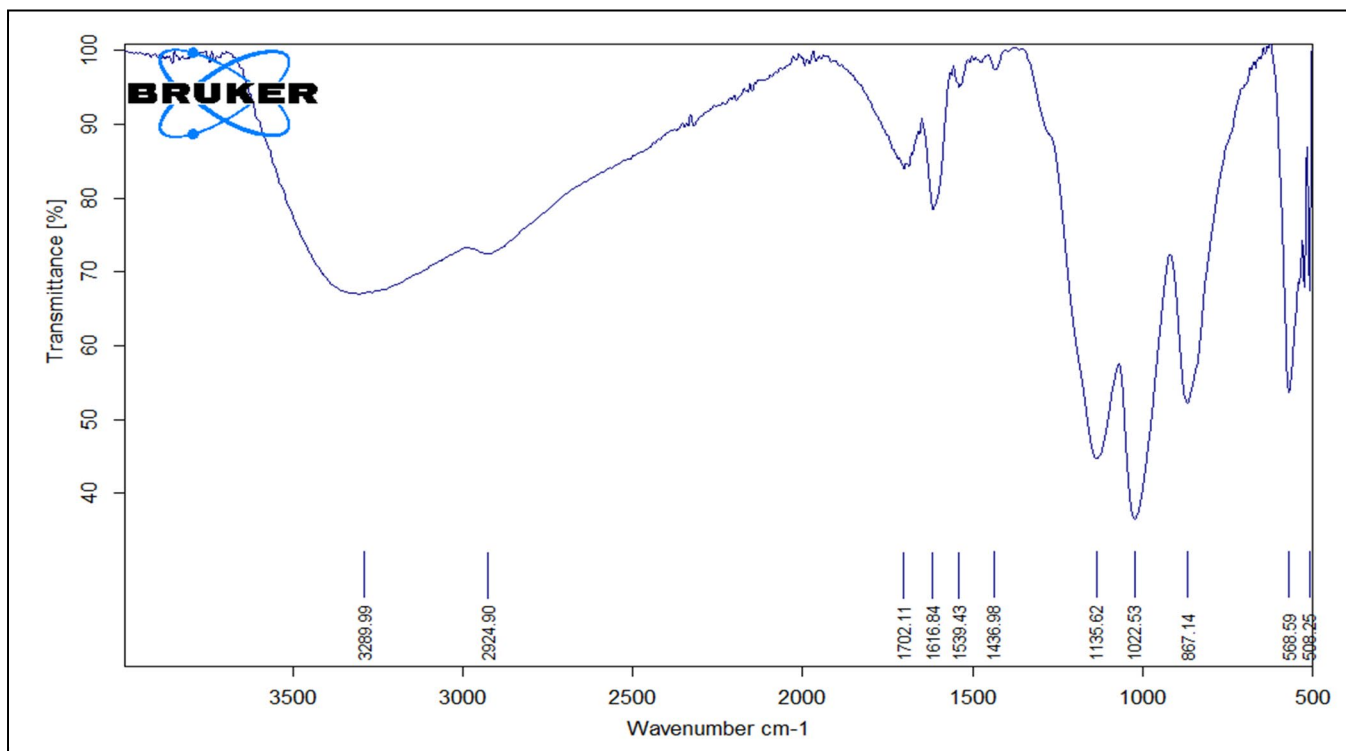


Figure I.54 : spectre IR du Calix [4] D-glucose résorcinol

Tableau I.52 : différentes bandes d'absorption IR du Calix [4] D-glucose resorcirène

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attributions
3289.99	Vibration d'élongation de liaison OH de phénol et OH aliphatique
2924.90	Vibration d'élongation de liaison =C-H aromatique.
1616.84	Vibration d'élongation de liaison C=C aromatique.
1530.43	Vibration déformation de liaison C-H de CH-R
1436.02	Vibration déformation de liaison C-H de CH_2 .
1135.53	vibration déformation de liaison C-O d'alcool aromatique
887.14	vibration déformation de liaison C-H aromatique tri substitue asymétrique
568.59	Vibration déformation de liaison C-H aromatique tri substitue vicinal (position ortho).

La bande large à 3289.99 cm^{-1} est attribuable aux groupements de la fonction hydroxydes

La position de la bande d'absorption entre 2924.9 cm^{-1} qui correspond à la présence = C-H aromatique.

La présence de la bande d'absorption vers 1685.48 cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison C=C aromatique.

La présence de la bande d'absorption entre 1436.08 cm^{-1} qui correspond à la présence du pont méthylénique qui confirme la formation de notre oligomère

La présence de la bande d'absorption vers 568.59 cm^{-1} qui correspond à la position Ortho.

4) Analyse par spectroscopie RMN :

a. Analyse par spectroscopie RMN ^1H :

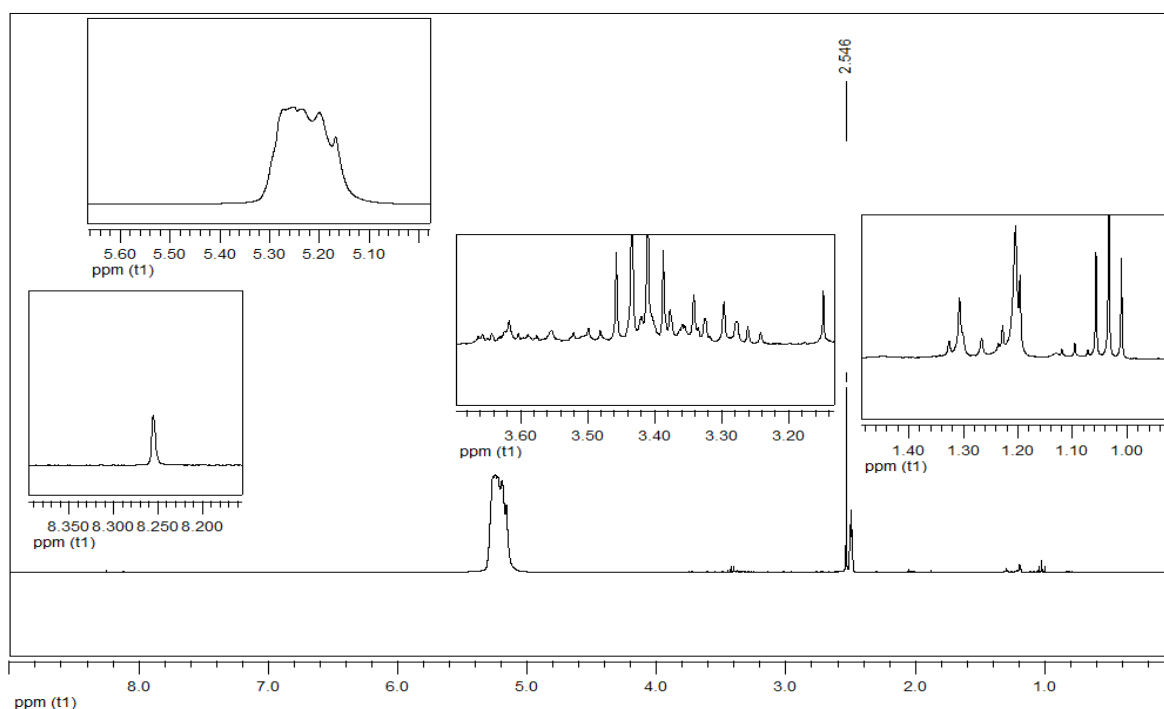


Figure I.55 : spectre RMN ^1H du Calix [4] D-glucose résorcinol

Les résultats de l'RMN ^{13}C de l'oligomère Calix [4] D-glucose résorcinol sont montrés respectivement dans le tableau I.53 ; et le spectre dans la figure I.55

Tableau I.53 : Déplacement RMN ^1H du Calix [4] D-glucose resorcirène

δ (ppm)	Attributions
3.299-3.459	Ph-CH $_2$ -Ph
5.202-5.274	-CH $_2$ -OH



8.25	R-OH
------	------

b. Analyse par RMN¹³C :

Les résultats de l'RMN ¹³C de l'oligomère Calix [4] résorcinol D-glucose cyclique sont montrés respectivement dans le tableau I.54 et le spectre dans la figure I.56

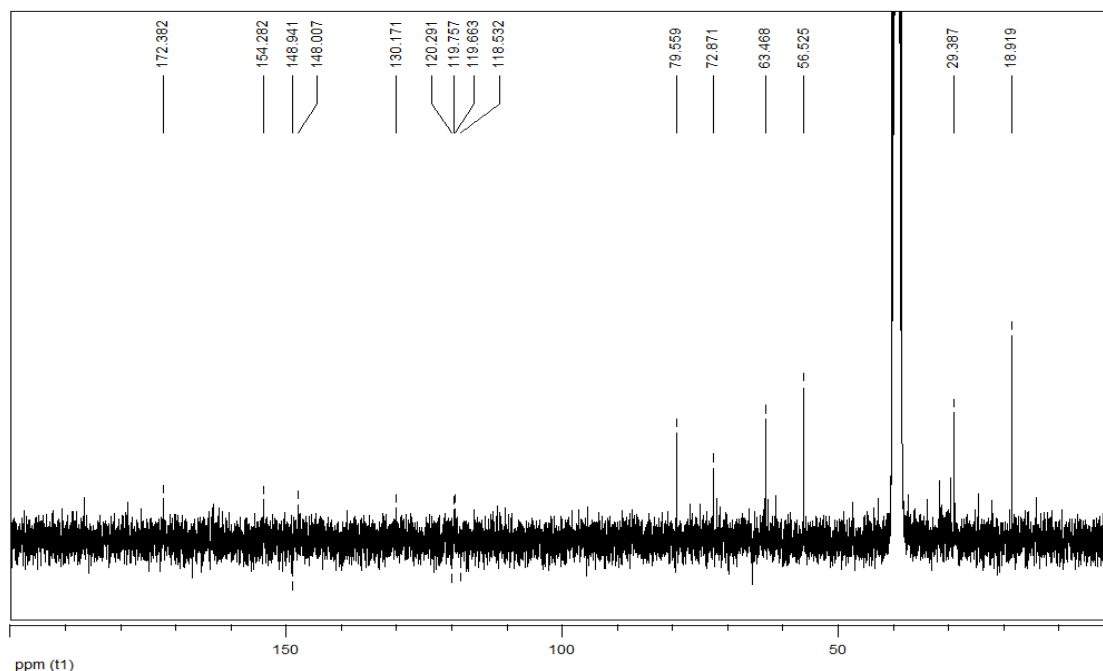


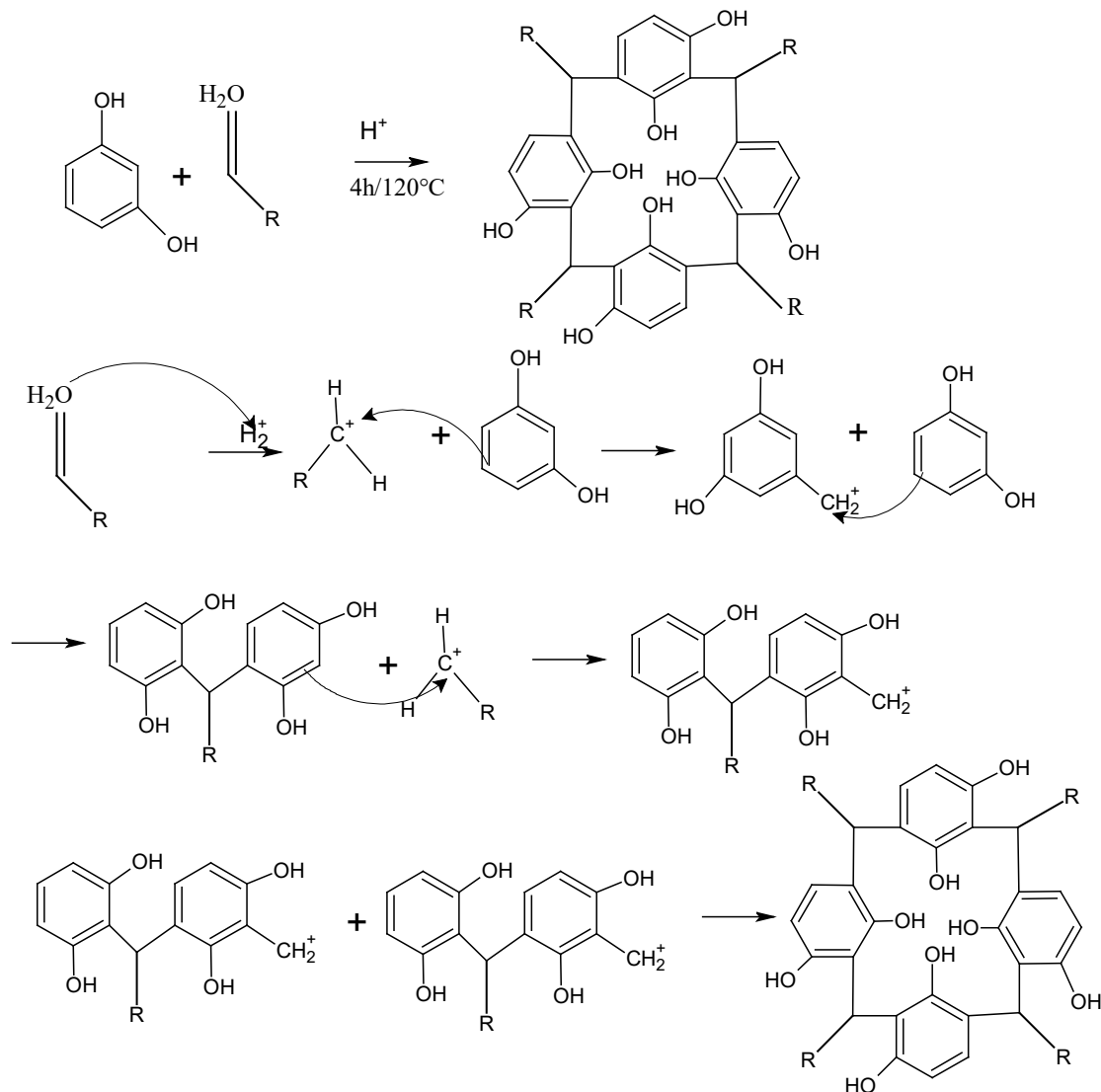
Figure I.56: spectre ¹³CRMN du Calix [4] D-glucose résorcinol

Tableau I.54 : Déplacement RMN¹³C du Calix [4] D-glucose résorcinol

δ (ppm)	Attribution
29.38	ph-CH ₂ -ph
126.63-118.06	-CH
129.91-130.91	=C-
154.28	-C-OH

c. Mécanisme réactionnel :

Le mécanisme de la formation d'un cycle à quatre est proposé comme suit :



*II.13. Synthèse de Calix [4] D-glucose résorcinol en présence d'un catalyseur
hétérogène (Maghnit⁺H)*

1. Mode opératoire :

Nous avons effectué la polymérisation à température ambiante dans un érlen le mélange de 0.1 mol/l de résorcinol à 0.1mol/l formaldéhyde en présence du catalyseur Maghnit H⁺ activée par l'acide sulfurique (H₂SO₄)

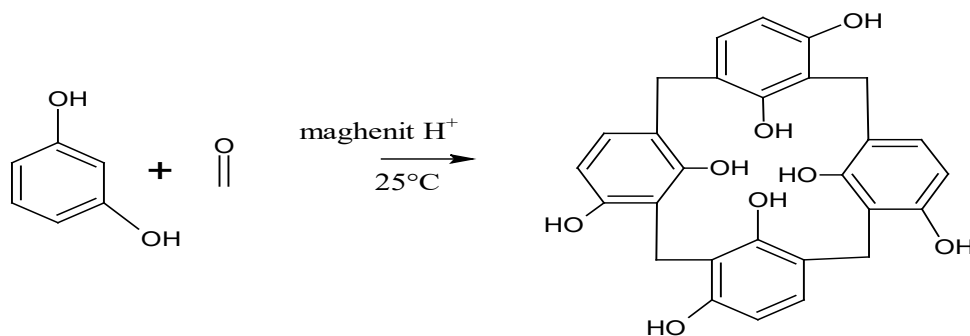


Tableau I.55 : La variation du pourcentage de catalyseur par rapport au monomère ;

<i>Nombre d'expérience</i>	<i>Pourcentage de catalyseur</i>	<i>Rendement</i>
01	3%	2.38%
02	5%	4.67%
03	7%	6.3%
04	10%	7%
05	12%	7.2%
06	15%	7.63%

- Nous remarquons que les rendements de la réaction de polymérisation à température ambiante sont faibles donc nous changeons la température.
- La polymérisation est effectuée à reflux dans un ballon Bicol en additionnant 0.1mol/l de résorcinol à 0.1mol/l de formaldéhyde en présence de la Maghnit- H⁺ activée par l'acide sulfurique (H₂SO₄) ; les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.56 : La variation du pourcentage de catalyseur par rapport au monomère en présence de la Maghnit- H⁺ ;

<i>Nombre d'expérience</i>	<i>Pourcentage de catalyseur</i>	<i>Rendement</i>
01	3%	20%
02	5%	37.1%
03	7%	45.27%
04	10%	47.20%
05	12%	47.29%
06	15%	47.30%

2. Analyse par spectroscopie IR :

Le spectre IR dans la figure I.57 ; montre des bandes d'absorptions caractéristiques l'oligomère Calix [4] resorcirène (Maghnit H⁺ /reflux) et leurs attributions sont représentées dans le tableau I.57.

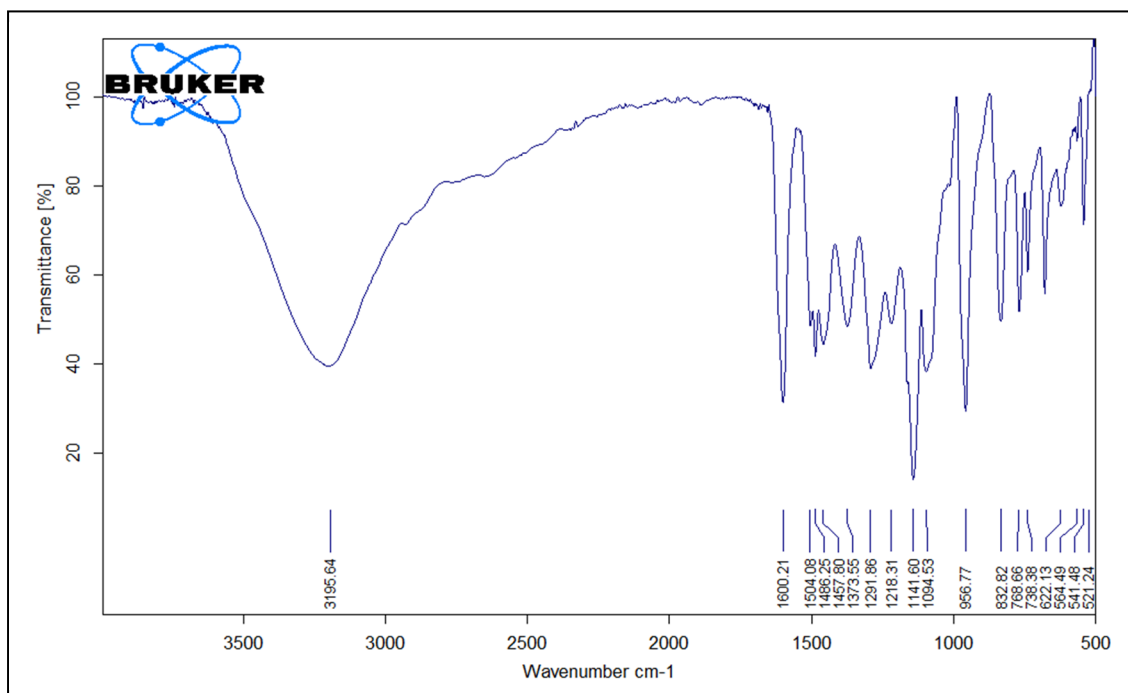


Figure I.57: _spectre IR du Calix [4] resorcirène (Maghnit H^+).

Tableau I.57 : différentes bandes d'absorption IR du Calix [4] resorcirène et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attributions
3195.64	Vibration d'élongation de liaison ($-OH$) de phénol et OH d'hydroxyde.
2850	Vibration d'élongation de la liaison($C-H$) aromatique
1600.21	Vibration d'élongation de la liaison ($-C=C$) d'aromatique.
1493.25-1475.80	Vibration de déformation de la liaison ($-CH_2$)
1141.60	Vibration d'élongation de la liaison ($-C-O-$) de phénol. Déformation $C-H$
832.82	Vibration déformation de liaison $C-H$ aromatique tri substitué asymétrique.
521.24	Vibration de déformation de la liaison $C-H$ aromatique tri substitué vicinal (position ortho).

La bande large à 3195.64 cm^{-1} est attribuable aux groupements de la fonction hydroxydes

La position de la bande d'absorption vers 2850 cm^{-1} qui correspond à la présence $=C-H$ aromatique.

La présence de la bande d'absorption vers 1600.21 qui correspond la vibration de la liaison C=C aromatique.

La présence de la bande d'absorption entre 1493.25-1475.80cm⁻¹ qui correspond à la présence du pont méthylénique qui confirme la formation de notre oligomère

La présence de la bande d'absorption vers 568.59 cm⁻¹ qui correspond à la position Ortho.

3. Analyse par spectroscopie RMN :

a. Analyse par RMN ¹H

Les résultats de l'RMN ¹H de l'oligomère Calix [4] resorcirène cyclique sont montrés respectivement dans le tableau I.58 ; et le spectre est montré par la figure I.58

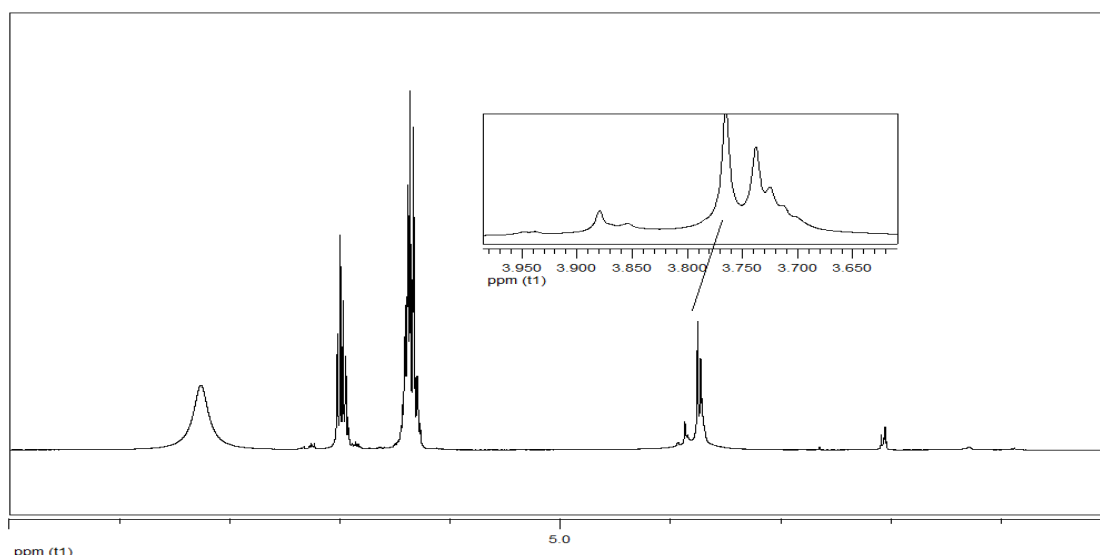


Figure I.58: spectreRMN¹H du Calix [4] resorcirène (Magnit H⁺).

Tableau I.58 : déplacement chimique RMN¹H du Calix [4] resorcirène (Magnit H⁺/75°C).

δ (ppm)	Attributions
3.593-3.97	Ph-CH ₂
6.345-6.390	Ph-H
6.978-7.30	Ph-H
8.26-8.57	O-H

b. Analyse par RMN ^{13}C

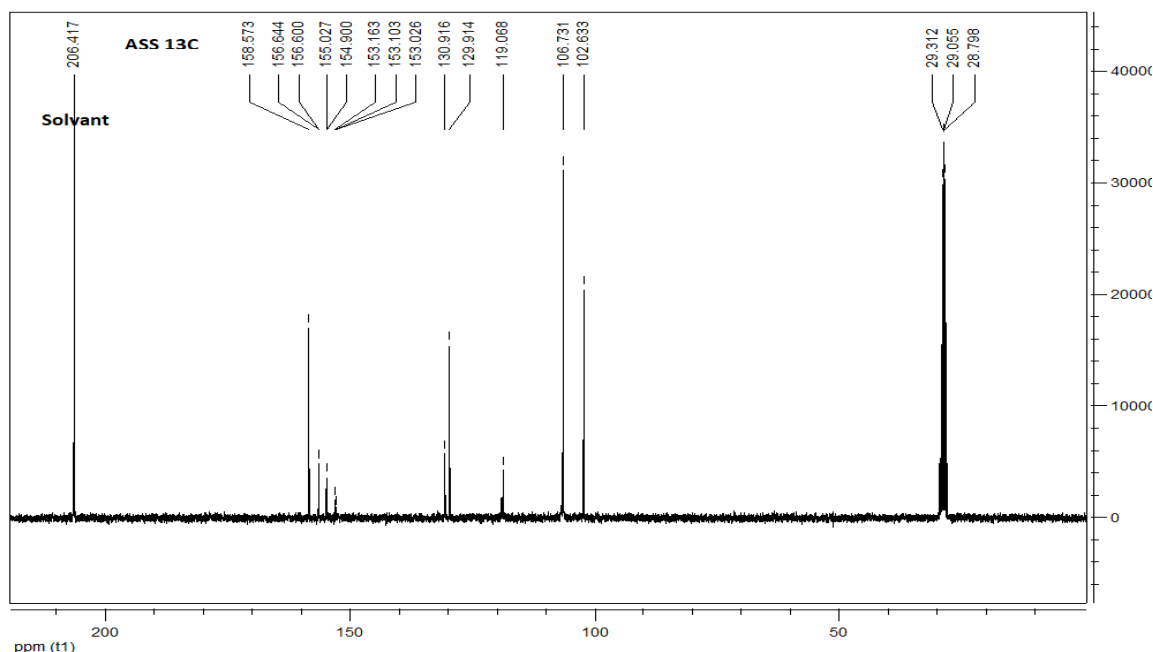


Figure I.59: spectre RMN ^{13}C du Calix [4] resorcirène (Maghnit H^+).

Les résultats de l'RMN ^{13}C de L'oligomère Calix [4] resorcirène cyclique sont montrés respectivement dans le tableau I.59 et le spectre sont montré dans la figure I.59

Tableau I.59 : déplacement chimique RMN ^{13}C du Calix [4] resorcirène (Maghnit H^+).

σ (ppm)	Attribution
28.79-29.31	$\text{ph}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{ph}$
102.63-119.06	$-\underline{\text{C}}\text{H}$
129.91-130.91	$=\underline{\text{C}}-$
153.02-158.57	$-\underline{\text{C}}-\text{OH}$

✓ **Interprétation :**

L'obtention d'un calix [4] resorcirène peut être résumée ainsi :

Formation d'oligomères linéaire suivie de leurs cyclisations

Le déplacement chimique du signal des protons des groupements hydroxyles change en fonction des nombres de liaisons hydrogène au sein de nos produits.

Les déplacements chimiques du carbone du pont méthylénique sont différents selon l'orientation des noyaux résorcinoliques ;

Le calix [4] D-glucose resorcirène adopte la conformation cône ; l'existence de la liaison hydrogène intramoléculaires entre les groupements hydroxyle fait de cette conformation-là plus stable.

II.14. Synthèse des esters dérivés des monomères et polymères synthétisés :

A. Estérification des monomères:

1. Introduction :

Les esters apparaissent fréquemment comme composés essentiels dans des substances « odorantes » (Arômes naturels ou artificiels).

Chimiquement un ester est le résultat d'une réaction de condensation d'un alcool (les monomères et les oligomères phénoliques synthétisés) sur des monoacides (contenant un acide carboxylique (acide acétique(CH_3COOH) ; acide hexanoïque ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$) ;acide stéarique ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) comme acides aliphatiques et l' acide benzoïque($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) qui est aromatique puis sur les diacides (Acide succinique, acide oxalique et l'acide adipique) successivement pour voir l'effet de la longueur de la chaine , l'effet de la l'aromaticité et la structure de ces acides afin de synthétisé des esters a partir des oligomères phénoliques linéaires et cycliques

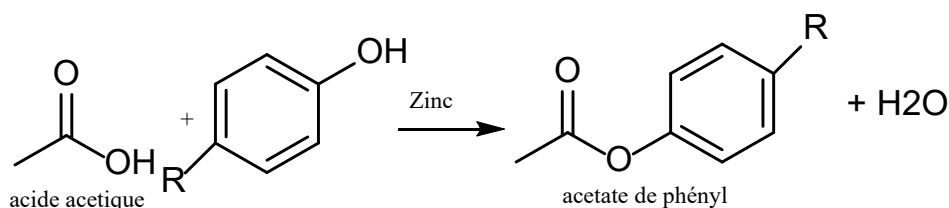
Les réactions d'estérifications sont généralement lentes et nous nous représentons ci-dessous que les esters qui ont données des rendements moyennement acceptables en présence de trois catalyseurs (H_2SO_4 , poudre de zinc et l'argile activé Maghnit⁺H) et tous les résultats seront récapitulées dans un tableau a la fin de cette partie

2. Estérification des monomères par des monoacides :

Concernant la réaction d'estérification sur les monomères utilisés dans la polycondensation a eu des rendements pratiquement faibles dans les conditions utilisés nous mentionnons les esters obtenus qui ont un rendement un peu élevé que les autres

3. Synthèse d'ester d'acétate de phényle : (Phénol+acide acétique) :

a. Schémas réactionnel :



Avec $\text{R} = \text{H}$



b. Mode opératoire :

Dans un réacteur de 100 ml, équipé des accessoire habituels et d'un agitateur dissoudre 9.4g de phénol dans 21g d'acide acétique glacial, ajouter 0.1g de poudre de zinc et quelques grains de pierre ponce et couler lentement en agitant 16.2g anhydride acétique est chauffer doucement au reflux une trentaine de minute le mélange réactionnel est filtrer sur filtre plissé à température ambiante.

c. Test de solubilité :

Tableau I.60 : Test de solubilité du monomère

Solvants	eau	CHCl ₃	méthanol	acétone	Et OH	THF	DMSO
Solubilités	soluble	insoluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble

d. Analyse par spectroscopie IR :

Différentes bandes d'absorption IR d'ester acétate de phényle:

Le spectre IR dans la figure I.60 montre des bandes d'absorptions caractéristiques du monomère d'ester acétate de phényle, et leurs attributions sont représentées dans le tableau I.61

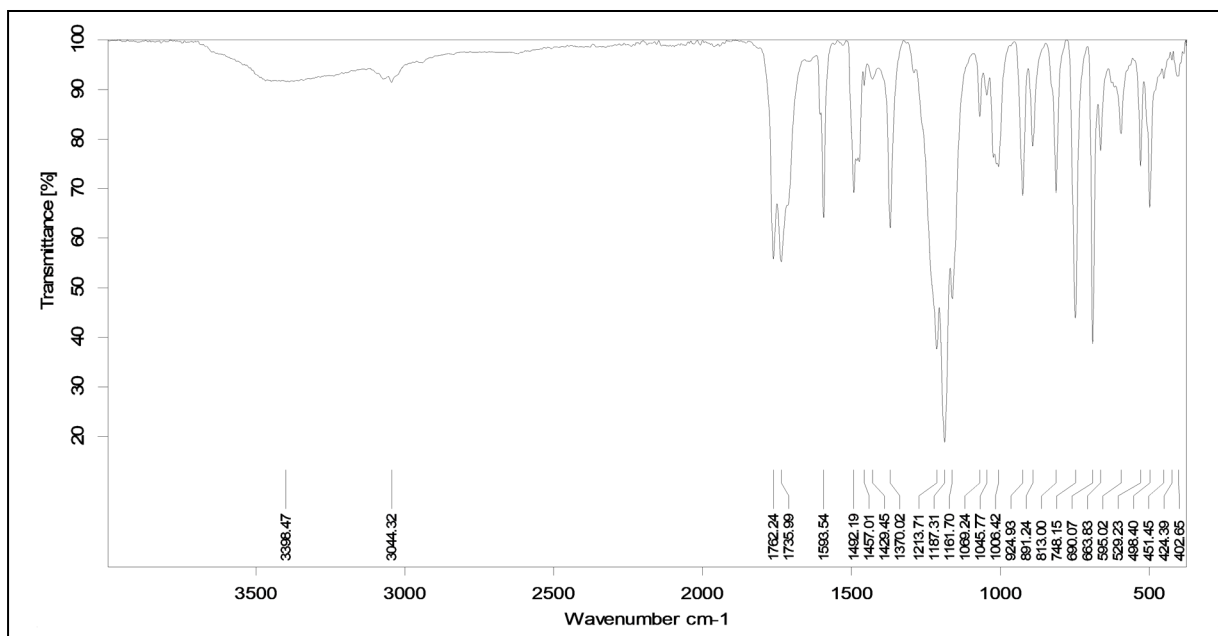


Figure I.60: spectre IR d'ester acétate de phényle

Tableau I.61: différentes bandes d'absorption IR du monomère d'ester acétate de phényle et leurs attributions

Bandes d'Absorption (cm^{-1})	Attributions
3014.32	Vibration d'élongation du C-H aromatique
1762.21-1735.99	Vibration d'élongation du groupement C=O
1593.54	Vibration de la liaison (-C=C-) aromatique
1492.19	δa_{CH_3}
1370.11	δs_{CH_3}
1213.71	Elongation CC(=O)-O
1161.70	Elongation asymétrique de O-C=C

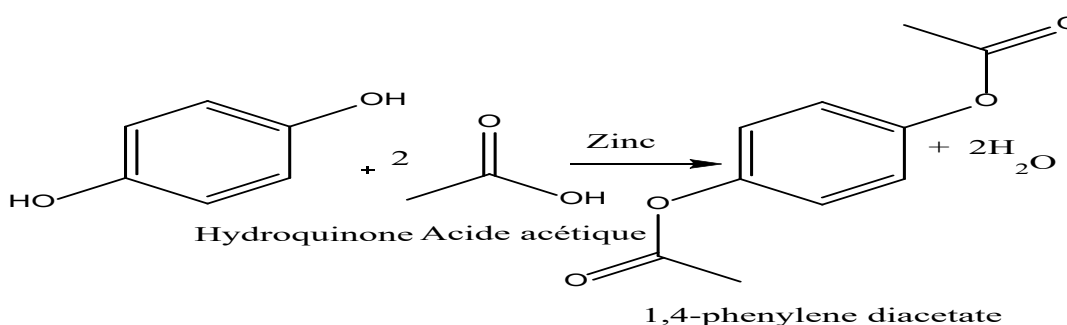
✓ Interprétation :

Les bandes les plus intenses et les plus caractéristiques des esters sont $\nu_{\text{C=O}}$ et $\nu_{\text{C-O}}$

La bande d'absorption C=O de l'acétate de phényle se situe entre 1762.21 et 1735.99 cm^{-1} . Une conjugaison supplémentaire n'a que peu d'effet sur la fréquence d'absorption du carbonyle. Les vibrations d'élongation C-O des esters consistent en deux vibrations asymétriques couplées : C-C (=O)-O et O-C-C, apparaissant entre 1300 et 1000 cm^{-1} , la première étant plus importante. Les vibrations symétriques correspondantes, se situant vers 1045.77 cm^{-1} , sont de moindre importance.

4. Synthèse d'ester d'acétate d'hydroquinyl (hydroquinone+ acide acétique) :

a. Schémas réactionnel de l'ester (hydroquinone+ acide acétique) :



Réaction d'ester (hydroquinone+ acide acétique)

b. Test de solubilité :

Tableau I.62: Test de solubilité sur le monomère

Solvants	eau	CHCl ₃	méthanol	acétone	Et OH	THF	DMSO
Solubilités	soluble	insoluble	soluble	soluble	soluble	soluble	soluble



c. Mode opératoire :

Dans un même réacteur de 100 ml, équipé des accessoires habituels et d'un agitateur, 11.1g d'hydroquinone dans 21 ml d'acide acétique glacial, ajouter 0.1g de poudre de zinc et quelques grains de pierre ponce porté au reflux une 2^h 30mn minute le mélange réactionnel est filtré sur filtre plissé à température ambiante.

Suivie cinétique de la réaction d'estérification :

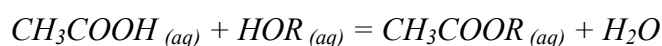
Un mélange réactionnel équimolaire à l'instant $t = 0$ min, verser en quantité égales dans 15 tubes dans un bain thermostat ($T = 100^\circ\text{C}$). la suivie cinétique à différents temps est réalisée avec prélèvement des tubes un par un avec vérification de la température à l'intérieure de chaque tube.

Après avoir fait une trempe (avec l'ajout d'eau froide). Chaque contenu des tubes au temps t min a été versé puis lavé dans un érlen Mayer.

Pour doser la quantité de l'acide restante par un dosage volumétrique.

d. Résultats de l'étude cinétique de l'ester (hydroquinone+ acide acétique

Pour le tube n° 1, le volume de la solution de soude versé pour atteindre l'équivalence est de 26 ml.



t_i	n_{ac}	n_{al}	0	0
t	$n-x$	$n-x$	x	x

Après dosage de l'acide restant : à l'équivalence : $n_{ba} = n_{ac}$

Pour un volume de 26ml du premier tube on a : $n_{ac} = N_{ba}V_{ba} = 1,0 \times 26 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$n_{\text{dosé}}(\text{acide}) = 0,026 \text{ mol (ceci dans 2 ml du tube)}$$

On déduit la quantité de matière d'acide restante dans l'érlen Mayer n° 1 et la quantité de matière d'ester formé. Dans le mélange réactionnel $m_r = 30\text{ml}$ ceci correspond à :

$$n_{\text{rest}}(\text{acide}) = 0,026 \times 15 = 0.39 \text{ mol. C'est aussi la quantité d'acide restante dans l'érlen Mayer n° 1.}$$

Pour l'essai n° 1 ($t = 5 \text{ mn}$) $d_{\text{isparu}}(\text{acide}) = 0,50 - 0,39 = 0,11 \text{ mol d'acide}$.La quantité d'ester formé est donc : $n_{\text{formé}}(\text{ester}) = 0,11 \text{ mol}$

Tableau I.63: résultats de l'étude cinétique de l'ester (hydroquinone+ acide acétique)

N° de tube	t (min)	V_{NaOH} (ml)	$T^{\circ}C$	a-x	x
1	05	26	85	0.39	0.11
2	15	26	85	0.39	0.11
3	25	25	86	0.375	0.125
4	35	24	87	0.36	0.14
5	45	23	88	0.345	0.155
6	55	22	95	0.33	0.17
7	65	22	97	0.33	0.17
8	75	21.5	98	0.3225	0.1775
9	85	21	98	0.315	0.185
10	95	20	98	0.3	0.2
11	105	20	98	0.3	0.2
12	115	19	98	0.285	0.215
13	125	20	98	0.3	0.215
14	135	19	98	0.285	0.215
15	150	19	98	0.285	0.215

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement maximal X_{max} ainsi que l'avancement à l'équilibre X_{eq} . Comparons ces deux valeurs et déterminons le rendement de la réaction.

C'est une réaction d'ordre 2 (pente = la constante de vitesse $k =$

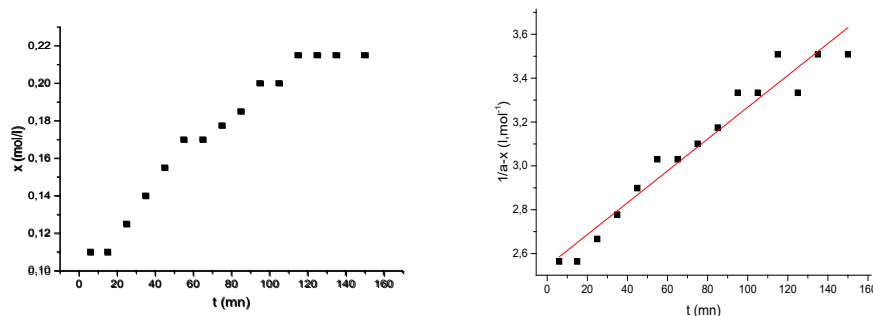


Figure I.61: Courbe de la quantité formée de l'ester (hydroquinone+ acide acétique)
au cours du temps

Le graphe ci-dessus donne l'avancement à l'équilibre : $X_{eq} = X_{final} \approx 0,22 \text{ mol}$

L'avancement maximal qui serait obtenu si la réaction était totale serait :

$$X_{max} = 0,50 \text{ mol}$$



Tableau I.64: Tableau descriptif de L'évolution du système se présente sous la forme suivante :

Réaction	Acide acétique	L'hydroquinone	Ester	eau
à $t_{initial}$	0.5	0.5	0	0
à t	$0.5-X$	$0.5-X$	X	X
Etat réel (mol)	$0.5- X_{final}$	$0.5- X_{final}=0.28$	$X_{final} = 0.22$	$X_{final}= 0.22$
Etat qui serait obtenu avec une réaction totale	0	0	$X_{max}=0.5mol$	$X_{max}=0.5mol$

Le rendement de la réaction est : $R_{dmt} = X_{eq} / X_{max} \approx 0,22 / 0,50 \approx 0.44$ soit 44 %

Calculons la constante d'équilibre K' de cette réaction d'estérification.

Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre :

$$K' = \frac{n_{estereq} \cdot n_{eau eq}}{n_{acide eq} \cdot n_{alcool eq}}$$

En prenant les valeurs dans le tableau ci-dessus, on obtient :

$$K' = 0,22 \times 0,22 / (0,28 \times 0,28) \text{ donc } K' \approx 0.617$$

✓ **Interprétation :**

Selon la valeur de la constante d'équilibre la réaction est favorisée dans le sens inverse, sens de l'hydrolyse de l'ester.

e. Analyse par spectroscopie IR :

Le spectre IR montre des bandes d'absorptions caractéristiques du monomère d'ester acétate d'hydroquinone, et leurs attributions sont représentées dans le tableau I.65 et Figure I.62.

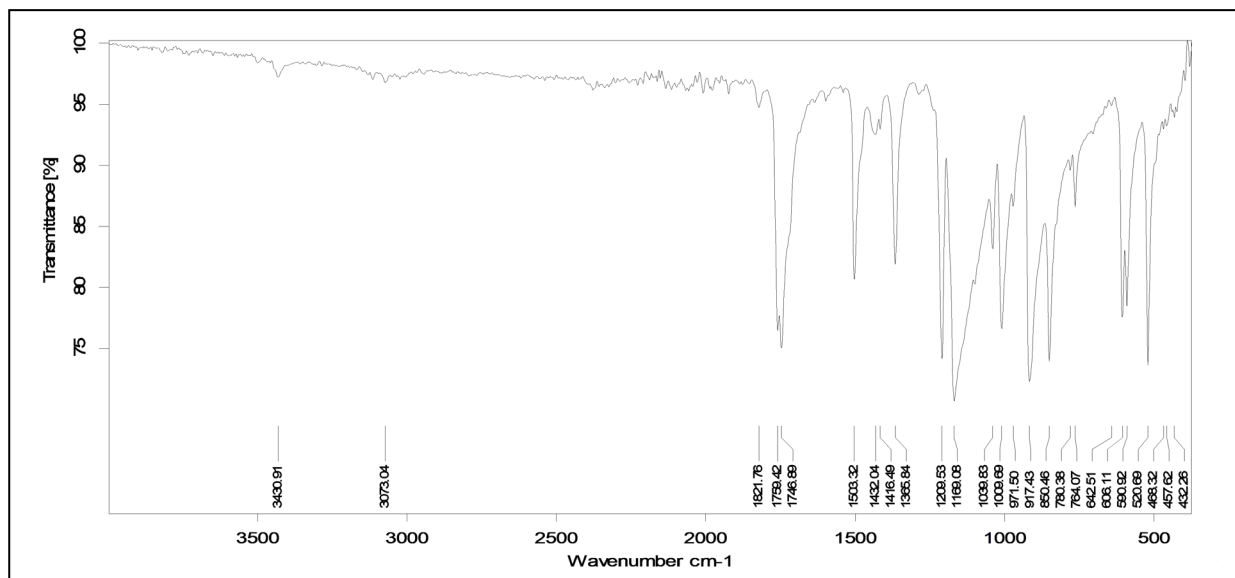


Figure II.62 : Différentes bandes d'absorption IR de l'ester (hydroquinone+ acide acétique)

Tableau I.65: différentes bandes d'absorption IR du monomère d'ester acétate d'hydroquinone et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attributions
3073.04	Vibration d'élongation du C-H aromatique
1821.76-1746.89	Vibration d'élongation du groupement C=O
1503.32	Vibration de la liaison (-C=C-) aromatique
1432.04	δa_{CH_3}
1365.84	δs_{CH_3}
1209.53	Elongation CC(=O)-O
1169.08	Elongation asymétrique de O-C=C

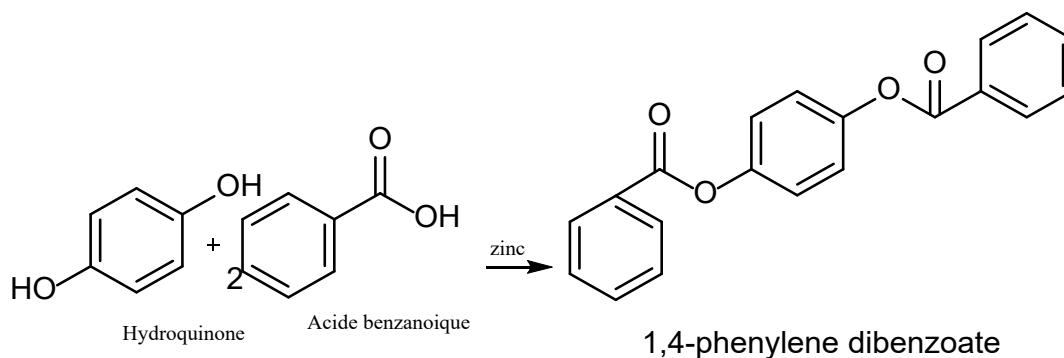
✓ **Interprétation :**

Les bandes les plus intenses et les plus caractéristiques des esters sont $\nu_{\text{C=O}}$ et $\nu_{\text{C-O}}$

La bande d'absorption C=O de l'ester acétate d'hydroquinone se situe entre 1821.76 et 1746.89 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation C-O des esters consistent en deux vibrations asymétriques couplées : C-C (=O)-O et O-C-C, apparaissant entre 1209.53 et 1169.08 cm^{-1} , la première étant plus importante. Les vibrations symétriques correspondantes, se situant vers 1039.83 cm^{-1} , sont de moindre importance.

5. Synthèse d'ester 1,4-phenylene di benzoate (hydroquinone+ acide benzoïque) :

1. Schémas réactionnel :



2. Mode opératoire :

La même démarche que la précédente (un mélange équimolaire d'hydroquinone et l'acide benzoïque en présence de la poudre de zinc)

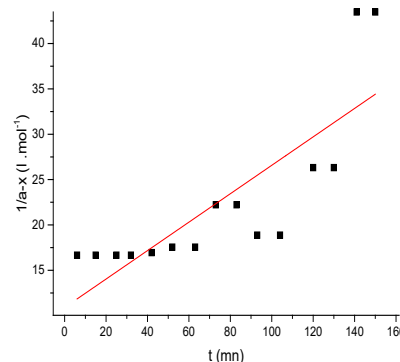
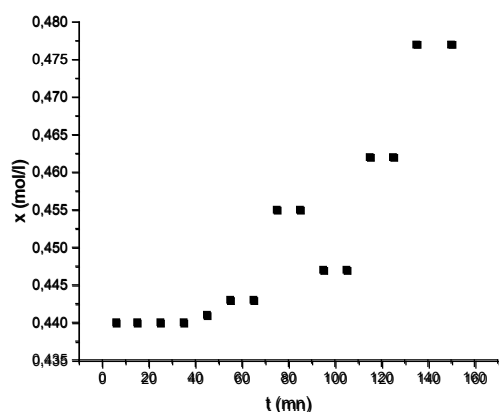
Cinétique de la réaction d'estérification (p- hydroquinone et Ac benzoïque):

Les résultats de cette estérification sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau I.66 : résultats de l'étude cinétique de l'ester (p-hydroquinone+ Ac benzoïque)

N° de tube	t (min)	VduNaOH (ml)	T °C	a-x	x
1	06	4	89	0.06	0.44
2	15	4	89	0.06	0.44
3	25	4	90	0.06	0.44
4	32	4	90	0.06	0.44
5	42	03.8	95	0.059	0.441
6	52	3.8	95	0.057	0.443
7	63	3.8	95	0.057	0.443
8	73	03	95	0.045	0.455
9	83	03	97	0.045	0.455
10	93	3.5	97	0.053	0.447
11	104	3.5	98	0.053	0.447
12	120	2.5	98	0.038	0.462
13	130	2.5	98	0.038	0.462
14	141	1.5	98	0.023	0.477
15	150	1.5	98	0.023	0.477

✓ Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement maximal X_{max} ainsi que l'avancement à l'équilibre X_{eq} . Comparons ces deux valeurs et déterminons le rendement de la réaction.



F
Figure I.63:
Courbe de la

quantité formée de l'ester EHQB au cours
du temps

Le graphe ci-dessus donne l'avancement à l'équilibre : $X_{eq} = X_{final} \approx 0,47 \text{ mol}$
L'avancement maximal qui serait obtenu si la réaction était totale serait : $X_{max} = 0,50 \text{ mol}$

Tableau I.67: Evolution de la formation d'ester EHQB au cours du temps

Se présente sous la forme suivante :

Réaction	Acide benzoïque	L'hydroquinol	Ester	eau
à $t_{initial}$	0.5	0.5	0	0
à t	$0.5-X$	$0.5-X$	X	X
Etat réel (mol)	$0.5- X_{final}$	$0.5- X_{final}=0.03$	$X_{final} = 0.47$	$X_{final}= 0.47$
Etat qui serait obtenu avec une réaction totale	0	0	$X_{max}=0.5 \text{ mol}$	$X_{max}=0.5 \text{ mol}$

Le rendement de la réaction est : $Rdmt = X_{eq} / X_{max} \approx 0,47 / 0,50 \approx 0.94$ soit 94 %

Différentes bandes d'absorption IR de l'ester (hydroquinol+ acide Benzoïque) :

Dans le but d'identifier la formation d'ester synthétisée, une caractérisation spectroscopique IR s'avère nécessaire

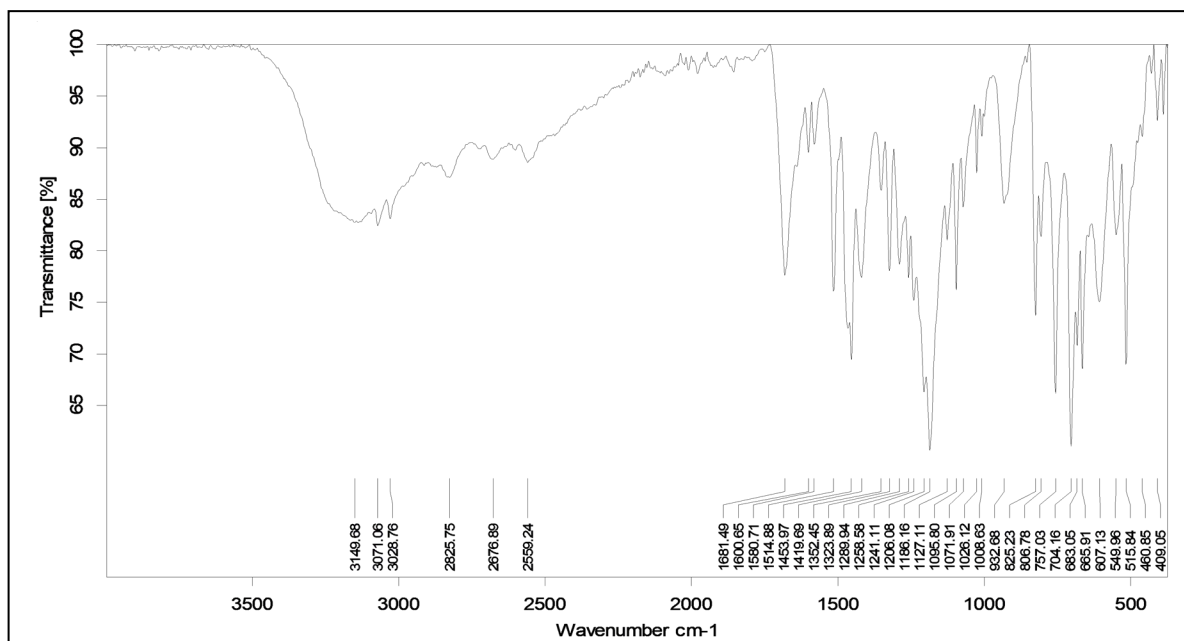


Figure I.64: Spectre IR de l'ester d'ester EHQB

Tableau I.68: différentes bandes d'absorption IR du l'ester d'ester EHQB

Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
1681	Vibration d'élongation du groupement C=O.
1514.88	Vibration de la liaison (-C=C-) aromatique
3149.68	ν C-H aromatique.
3071.06	ν C-H aromatique.
1600.65	Vibration de la liaison (-C=C-) aromatique
1206.08	Elongation CC (=O)-O
1186.16	Elongation asymétrique de O-C=C

✓ Interprétation :

Les bandes les plus intenses et les plus caractéristiques des esters sont $\nu_{C=O}$ et ν_{C-O}

La bande d'absorption C=O de l'ester (hydroquinone+ acide Benzoïque) se situe entre 1681.49 et 1600.65 cm⁻¹. Les vibrations d'élongation C-O des esters consistent en deux vibrations asymétriques couplées : C-C(=O)-O et O-C-C, apparaissant entre 1206.08 et 1186.16 cm⁻¹, la première étant plus importante.

Donc le rendement de l'ester est confirmé par sa formation qui été bien lisible.

6. Synthèse d'ester hexanoate d'hydroquinyl (hydroquinone+ acide Hexanoïque) :

1) Schémas de la réaction de l'ester (hydroquinone+ acide hexanoïque) :

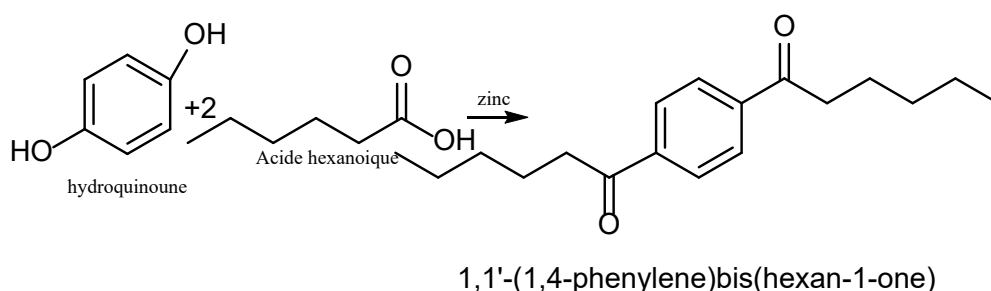


Figure I.65: Réaction d'estérification d'(hydroquinone+ acide hexanoïque) :

Les résultats de l'estérification des monomères seront résumés dans le tableau I.61

Tableau I.69: Résultats des rendements de l'estérification des monomères sur les différents mono et les diacides utilisés en présence de la poudre de zinc

Monomères Acides	Phénol	hydroquinone	p-acide phénol	Résorcinol
<u>monoacides</u>				
Acide acétique	26%	44%	37%	32.3%
Acide hexanoïque	24%	21%	35%	37%
Acide benzoïque	5.43%	94%	12.3%	13%
Acide stéarique	22%	22.6%	30.2%	25%
<u>Diacides</u>				
Acide succinique	27.8%	31.2%	42%	38%
Acide oxalique	23%	34.3%	31%	43%
Acide adipique	41%	39%	40%	45%

Tableau I.70: Résultats des rendements de l'estérification des monomères sur les différents mono et les diacides utilisés en présence de H^+

<u>monoacides</u>				
Acide acétique	28%	28%	38%	35%
Acide hexanoïque	24%	25%	37%	40%
Acide benzoïque	6.68%	08%	15%	17%
Acide stéarique	31%	25.3%	34%	28%
<u>Diacides</u>				
Acide succénique	28%	32%	44%	38%
Acide oxalique	23%	35%	32%	40%
Acide adipique	45%	39%	423%	46%



Tableau I.71: Résultats des rendements de l'estérification des monomères sur les différents mono et les diacides utilisés en présence de la Maghnit⁺H

<u>monoacides</u>				
Acide acétique	20%	18%	27%	32.3%
Acide hexanoïque	21%	21%	30%	37%
Acide benzoïque	0.4%	02%	2.6%	7%
Acide stéarique	20%	10%	30.2%	23%
<u>Diacides</u>				
Acide succénique	28%	31.2%	40%	35%
Acide oxalique	22%	32%	31.3%	40%
Acide adipique	41%	38%	39%	44%

✓ **Interprétation :**

Le rendement est un peu élevé pour les diacides en présence de catalyseur H_2SO_4 qu'en présence de la poudre de zinc et de la Maghnit⁺H; pour augmenter le rendement de l'estérification il faut varier la concentration du monomère et de l'acide utilisé

B. Estérification des oligomères phénolique

1) Introduction :

La première tentative pour modifier chimiquement les résines phénoliques est d'utiliser des monoacides et des diacides. Cette modification est théoriquement basée sur une réaction chimique au résine phénolique de faible poids moléculaire en formant une liaison ester au cours de la formation de la résine phénolique. Normalement lorsque vous faites une estérification pour produire de plus grandes esters, il est nécessaire pour ceux-ci de former plus lentement que les petites quantités de poly esters.

Dans ces cas, le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant un certain temps pour produire un mélange à l'équilibre. Soit, on continuera ce chauffage jusqu'à la réalisation d'une certaine réticulation de la résine. Par conséquent, l'idée est de mélanger mécaniquement avec des résines phénoliques les diacides et les monoacides, si nécessaire, un chauffage jusqu'à 70 ° C, (inférieur au point d'ébullition d'éthanol (le solvant utilisé)).

L'utilisation de cette quantité optimale est nécessaire,



2) Estérification des Résine phénolique par les monoacides :

La même procédure qu'avec les diacides est utilisé lors de la réaction d'estérification avec les monoacides suivants: acide stéarique ($C_{18}H_{36}O_2$), acide acétique ($C_2H_4O_2$), acide hexatonique ; acide benzoïque.

À ce stade, il convient de noter que même si le nombre de groupes OH possible de réagir avec de la résine phénolique est diminuée de moitié lors de l'utilisation d'un monoacide, la teneur optimale en monoacides est maintenu à faible nombre de moles par gramme de résine phénolique pour être sûr qu'il ya un excès de monoacide dans le mélange réactionnel.

3) Estérification des Résine phénolique par des diacides :

(La résine phénolique est modifiée avec des diacides suivants: Acide succinique, acide oxalique et l'acide adipique)

Les diacides sont placés dans un ballon tricol préalablement équipé d'un réfrigérant, d'une entrée de gaz inerte et d'une ampoule à Brome et on ajoute sous agitation constante et en augmentant progressivement la température 10 ml d'éthanol est ajouté ; Après dissolution de diacide, 3g de résine phénolique est ajoutée sous agitation constante jusqu'à où le mélange réactionnel devient homogène. Par la suite, la température est fixée à 55 ° C, et la réaction est agitée pendant 3 heures. L'excès d'éthanol dans le mélange réactionnel est éliminé par passage de l'azote gazeux dans le mélange. Le mélange final durcit pendant 1 h à 160 ° C. Le polymère est mis en solution dans le non solvant à une concentration optimale (2mg dans 7ml). Le polymère en solution est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter sur le précipitant (eau) jusqu'à apparition d'un trouble. On récupère le précipité par filtration.

La procédure est schématiquement présentée dans la Figure I.66

Pour les diacides à l'état solide la quantité d'éthanol ajouté selon la dissolution total du mélange ; et pour les diacides à l'état liquide pas d'éthanol ou seulement de très petites quantités pour obtenir un mélange homogène. Nous pouvons schématiser le Protocole expérimental comme le montre la figure I.70. :

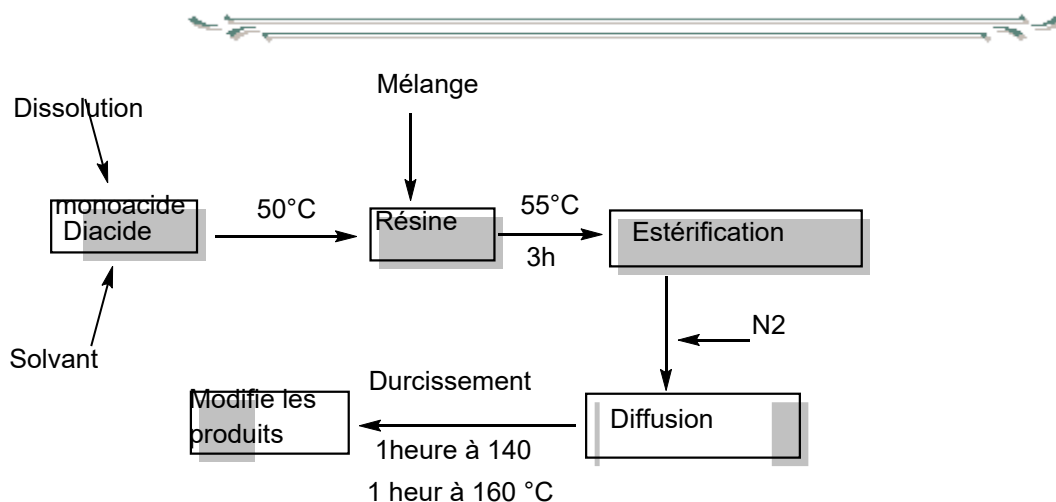


Figure I.66: Schéma général pour la synthèse des dérivés d'esters phénoliques

4) Estérification sur les oligomères phénoliques cycliques (calix [4] arènes) :

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux : nous avons introduit 1g de notre produit qui été solubilisé dans 03 ml d'acétone, après nous avons additionné 0.028 moles de chaque acide des acides précédents successivement

La température est réglée à 50-60°C, on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 03 à 04 heures.

Nous avons versé le mélange réactionnel dans une ampoule a décanté, cette opération a provoqué l'apparition de deux phases (phase liquide et une autre solide) nous avons récupéré le polymère, ensuite on le lavant plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude pour éliminer les traces des produits qui n'ont pas réagi ainsi que le catalyseur et, puis nous avons fait la purification avec le CCl_4 .

5) L'étude cinétique de l'oligomère phénolique synthétisée :

a) Ester HQGI (QDG+ acide acétique)

1) Mode opératoire

Dans un réacteur de 100 ml, équipé des accessoire habituels et d'un agitateur dissoudre 1g de HQDGc dans 33.3 ml d'acide acétique, ajouter 0.1g de poudre de zinc et quelques grains de pierre ponce et couler lentement en agitant est chauffer doucement au reflux une trentaine de minute le mélange réactionnel est filtrer sur filtre plissé à température ambiante.

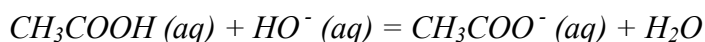
(La température est réglée à 80°C, avec une ampoule on ajoute le mélange à reflux avec agitation pendant 03 heures.)

2) Suivre cinétique de la réaction d'estérification :

Afin de pouvoir augmenter le rendement de la réaction : nous suggérant de suivre cinétiquement la poly estérification.

3) Résultats de l'étude cinétique de l'ester (QG+ Acide acétique)

Pour le tube n° 1, le volume de la solution de soude versé pour atteindre l'équivalence est de 26 ml.



A l'équivalence : $n_{eq}(\text{soude}) = n_{dosé}(\text{acide})$

$$Cb \times (V_b)_{eq} = n_{dosé}(\text{acide})$$

$$1,0 \times 6.2 \times 10^{-3} = n_{dosé}(\text{acide})$$

$N_{dosé}(\text{acide}) = 0,0062 \text{ mol (ceci dans 2ml du tube)}$

On va en déduire la quantité de matière d'acide restant dans l'ér len Mayer n°1 et la quantité de matière d'ester formé.

Dans le mélange réactionnel $m_r = 30\text{ml}$ ceci correspond à :

$N_{restant}(\text{acide}) = 0,0062 \times 15 = 0.093 \text{ mol. C'est aussi la quantité d'acide restante dans l'ér len Mayer n° 1.}$

Cet ér len Mayer n° 1, en 6 mn, a vu disparaître

$N_{1-disparu}(\text{acide}) = 0,554 - 0,093 = 0,461 \text{ mol d'acide}$. La quantité d'ester former est donc:

$N_{1-formé}(\text{ester}) = 0,461 \text{ mol}$

Tableau I.72 : Résultats de l'étude cinétique de l'ester (QDG+ Acide acétique)

N° de tube	t (min)	VduNaOH (ml)	x
1	5	62	0.461
2	15	60	0.464
3	25	57	0.468
4	30	55	0.472
5	45	54	0.473
6	55	53	0.4745
7	60	52.3	0.4755
8	75	52	0.476
9	80	51.7	0.476
10	95	51.3	0.477

11	110	51	0.4775
12	115	50	0.479
13	135	49	0.480
14	140	49.4	0.4799
15	165	48.5	0.481

4) Cinétique de la réaction d'estérification

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement maximal X_{max} ainsi que l'avancement à l'équilibre X_{eq} . Comparons ces deux valeurs et déterminons le rendement de la réaction.

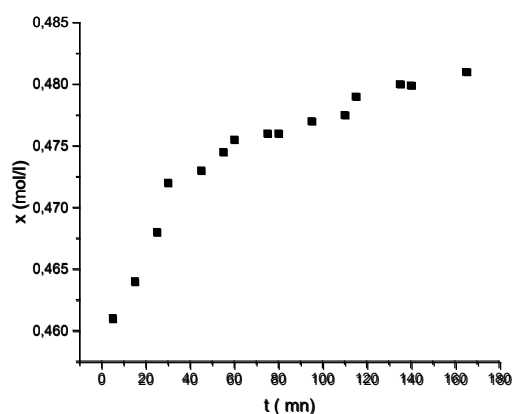


Figure I.67: Courbe de la quantité formée de l'ester EQG1 au cours du temps

Le graphe ci-dessus donne l'avancement à l'équilibre :

$$X_{eq} = X_{final} \approx 0,481 \text{ mol} \quad t(\text{mn})$$

Selon l'avancement maximal qui serait obtenu si la réaction était totale serait :

Tableau I.73: D'évolution du système se présente sous la forme suivante :

Réaction	Acide Acétique	L'hydroquinol	Ester	eau
à $t_{initial}$	X_{max}	X_{max}	0	0
à t	$X_{max} - X$	$X_{max} - X$	X	X
Etat réel (mol)	$X_{max} - X_{final}$	$X_{max} - X_{fin}=0.073$	X_{final}	X_{final}
Etat qui serait obtenu avec une réaction totale	0	0	$X_{max}=0.554 \text{ mol}$	$X_{max}=0.554 \text{ mol}$



i. Rendement de la réaction est :

$$\text{Rdmt} = X_{\text{eq}} / X_{\text{max}} \approx 0.86 \text{ soit } 86.8 \%$$

Rappelons l'expression de la vitesse volumique v d'une réaction.

La vitesse volumique $v(t)$, au temps t , d'une réaction se déroulant dans un volume V est la valeur, à cette date t , de la dérivée par rapport au temps de l'avancement X de la réaction, divisée par le volume V :

Au cours de la transformation la vitesse $V = \frac{1}{V} \cdot \frac{dX(t)}{dt}$ diminue car les quantités de réactifs (acide et alcool) décroissent. Cela se traduit graphiquement par une tangente dont le coefficient directeur décroît constamment et s'annule à l'équilibre.

ii. Calculons la constante d'équilibre K' de cette réaction d'estérification.

Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre :

$$K' = \frac{[\text{ester}]_{\text{eq}} \cdot [\text{eau}]_{\text{eq}}}{[\text{acide}]_{\text{eq}} \cdot [\text{alcool}]_{\text{eq}}}$$

En multipliant chaque terme par le volume V du système supposé monophasé (!), on peut écrire :

$$K' = \frac{n_{\text{ester eq}} \cdot n_{\text{eau eq}}}{n_{\text{acide eq}} \cdot n_{\text{alcool eq}}}$$

Ici, l'eau ne joue pas le rôle de solvant. Par conséquent, elle intervient dans l'expression de K .

En prenant les valeurs dans le tableau ci-dessus, on obtient :

$$K' = 0,481 \times 0,481 / (0,073 \times 0,073)$$

$$K' \approx 43.42$$

5) Différentes bandes d'absorption IR de l'EQG1 :

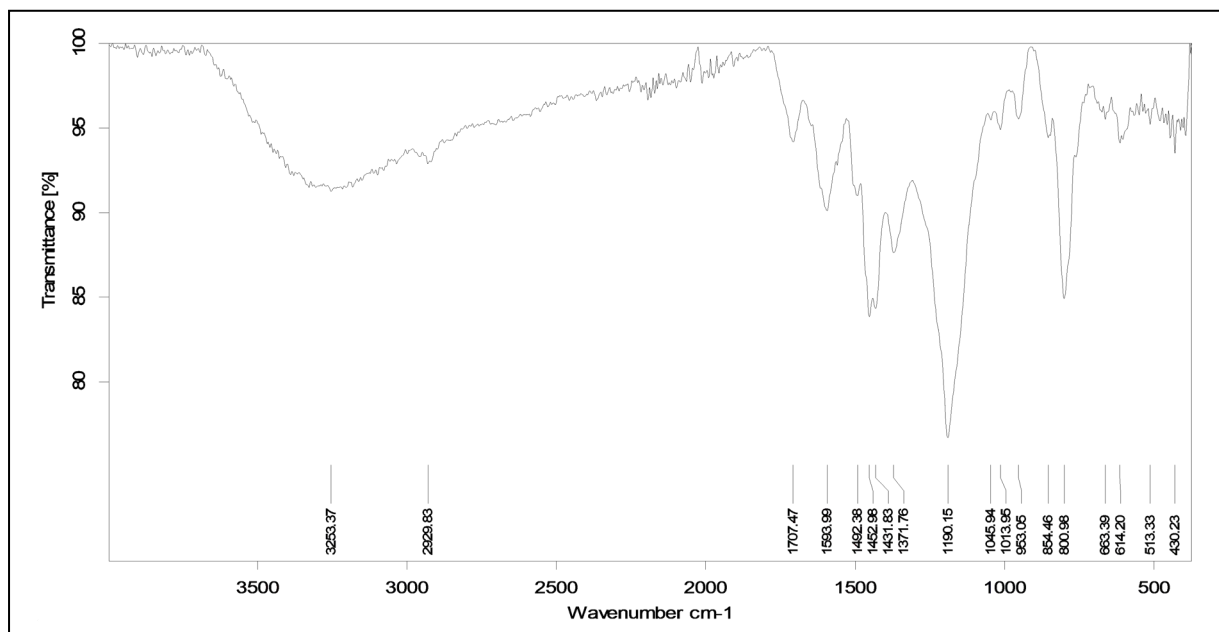


Figure I.68: Différentes bandes d'absorption IR de l'EQG1

Tableau I.74 : différentes bandes d'absorption IR du EQG1

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	attributions
1707.47	Vibration d'élongation du groupement C=O.
1492.38	Vibration de la liaison (-C=C-) aromatique
2928.83	ν C-H aromatique.
1190.15	Elongation CC (=O)-O

Préparation des mélanges réactionnels :

On a pris 03 béchers où nous avons solubilisés 0.28g de notre polymère dans le minimum de solvant (2ml) + quantité de chaque acide utilisé. Puis nous avons divisé chaque mélange sur plus de 15 tubes.

Démarrage de la réaction d'estérification :

Nous avons mis à l'instant $t = 0$ min, 15 tubes dans un bain thermostat ($T = 100^\circ\text{C}$).

Puis nous avons enlevé les tubes un par un au cours du temps par min.

Pour bloquer la réaction d'estérification nous avons fait une trempe (avec l'ajout d'eau froide). Chaque contenu des tubes au temps t (min) a été versé dans un érlen Mayer pour doser la quantité de l'acide restante en présence d'indicateur coloré afin d'optimiser la quantité des esters dérivés des polymères formé (le volume de dosage est la moyenne de trois valeurs)



Les résultats seront présentés sous formes de graphes :

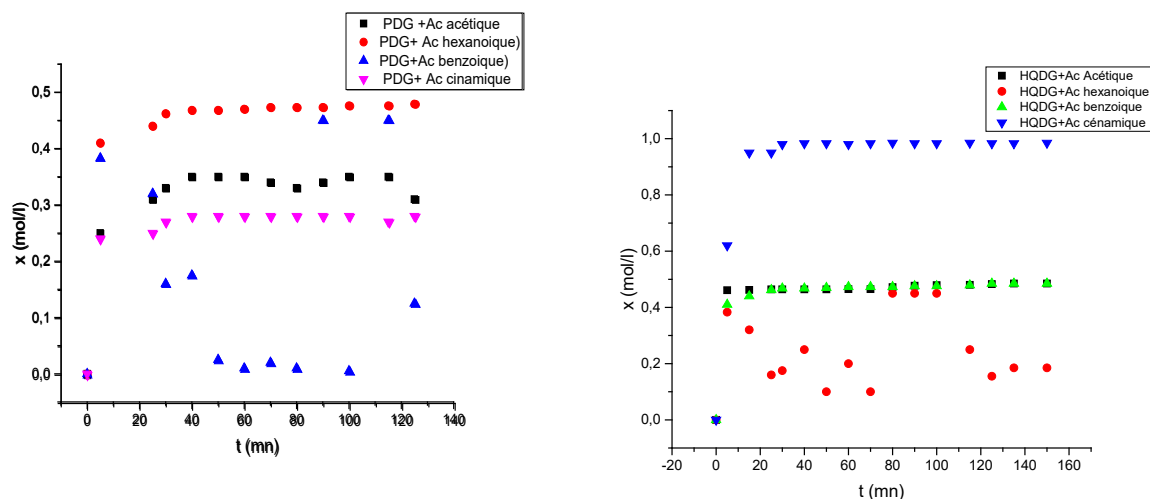


Figure I.69: Courbe de la quantité formée des esters synthétisées au cours du temps

✓ Interprétation :

La réaction d'estérification est réalisée pour presque tous les polymères synthétisés en présence des acides ; nous remarquons que les polymères PDG et HQDG₁ non pas réagit avec le benzaldéhyde à cause de la gêne stérique.

Chapitre II: Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

Activité antibactérienne des résines phénoliques linéaire, cycliques et leurs dérivés d'esters synthétisés.

A. Activité antibactérienne des monomères et des résines phénoliques linéaires et cycliques :

1. Introduction :

Il y a différents types d'antibactériens, tel des produits chimiques qui agissent sur les micro-organismes certains ont un large champ d'actions. Ceci implique la nécessité de protéger l'eau, il faut traiter que ce soit pour produire une eau propre à la consommation ou à des usages industriels ou pour limiter les rejets (polluants) dans le milieu naturel.

L'intérêt principal de l'analyse bactériologique est pour déterminer l'effet des monomères et des résines synthétisés (linéaire, cycliques et ses dérivés d'esters) sur les bactéries indicatrices de contamination dans l'eau.

C'est-à-dire l'étude de l'effet des fonctions (-OH, -COOH et -COOR) des monomères et des résines synthétisés vis-à-vis les bactéries. (GT. CT, E Coli, CTT. Stf)

Pour cette analyse l'échantillon est une eau contaminée (l'eau de barrage Tiaret et l'eau de l'oued Saïda), nous avons pris pour chaque m gramme du composé (monomère /polymère) 100 ml d'eau à analyser agitée puis filtrée.

Cette partie de travail a été réalisée au niveau de laboratoire de l'ADE (unités de Tiaret et de Saïda) Selon le protocole expérimental.

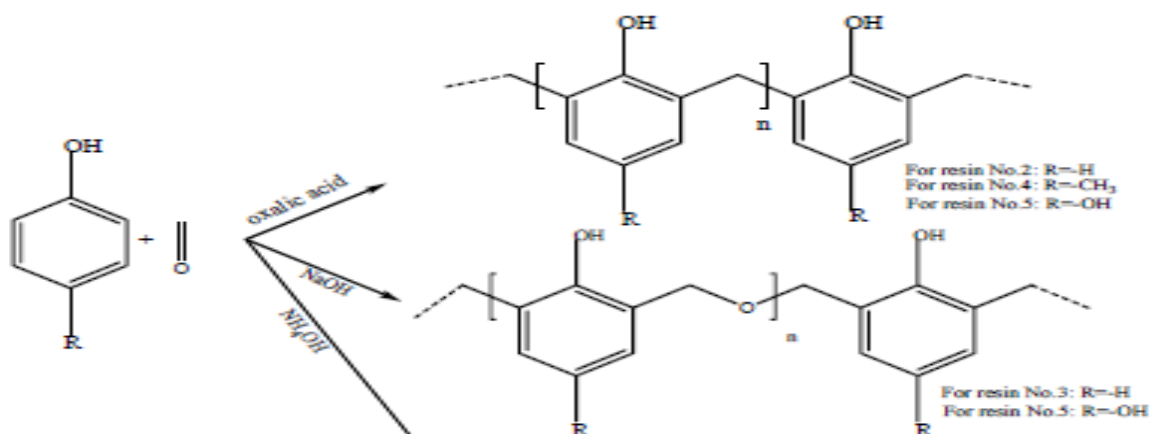
L'évaluation de l'activité antibactérienne de certaines résines phénoliques a été apparue sous forme de publications ; C'est sous cette forme notamment qu'Chaib et al., développèrent une nouvelle classe de polymères fonctionnalisés testé sur différentes bactéries Gram+ et Gram- (Figure. IV.1)¹.

¹ a.SafiaMiloudi and MessaoudChaib;Preparation and Properties of Poly (Substituted-Phenol-Formaldehyde) Prepolymer and His Ability to Remove Water Bacteria;Journal of Materials Science and Engineering A 3 (12) (2013) 843-852.

b.M.Chaiband S.Miloudi ;Antibacterial Activity of Certain Phenolic Resins:Effect of -OH and -NH- Groups on *Escherichia-Coli* Bacteria;International Journal of Applied Chemistry Vol.3 No.1 (2007) pp. 27-46

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires *p*-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

Resins No.2-5



Resins No.7-9

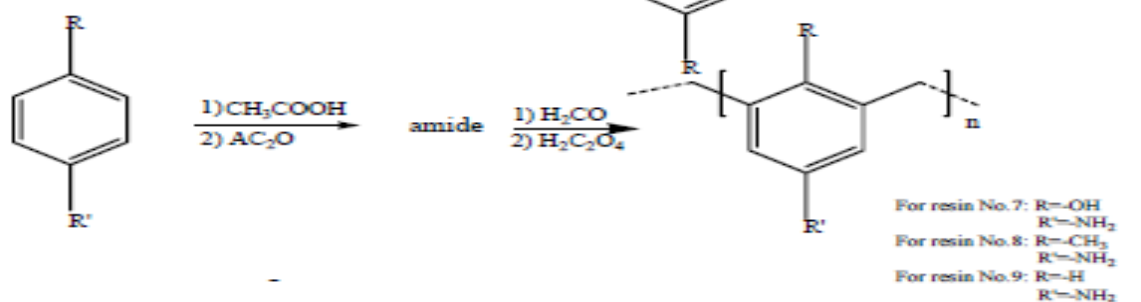


Figure II.1 : schémas réactionnel des résines de 2 à 9 .¹

Et leur activité antibactérienne est démontrée par la figure II.2

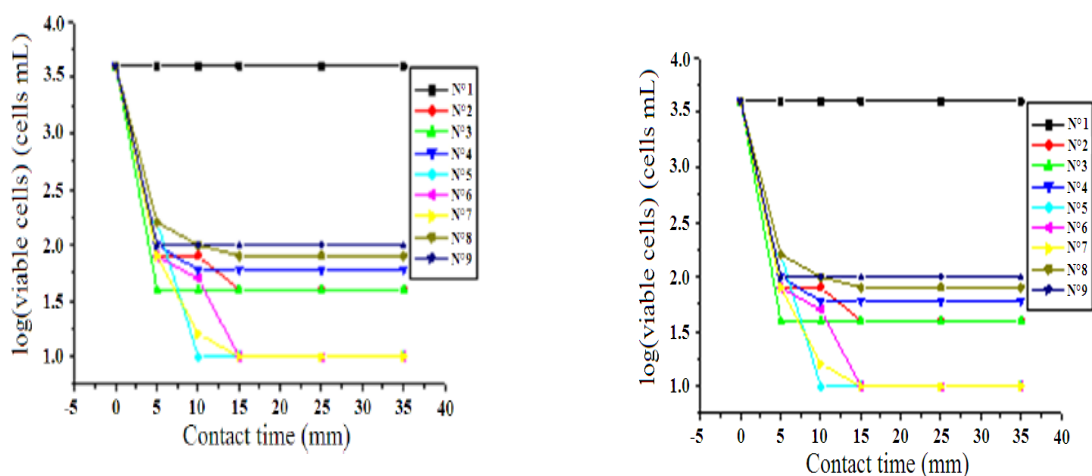


Figure II.2: Elimination des bactéries *C. fécaux* (a) et *Streptocoque D* (b) de l'eau par les différents polymères

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

L'approche qui a toujours été à la base de nos recherches au sein du laboratoire, fait intervenir deux hypothèses de mode d'action supposé des molécules que nous développons.

Recherche et dénombrement des organismes coliformes, organismes coliformes thermo tolérants et des *Escherichia Coli* présumés (Méthodes du nombre le plus probable)²

2. Description de la méthode

a) Préparation de l'échantillon et ensemencement des milieux :

Pour la préparation de l'échantillon et des dilutions et l'ensemencement des milieux d'isolement avec les prises d'essai, suivre les instructions données dans l'ISO 8199.

Ensemencer des tubes à essai contenant un milieu d'isolement double concentration avec des prises d'essai de 5 ml ou plus.

b) Incubation des tubes :

05 fois 10 ml de l'échantillon dans 05 TBCPL D/C.

05 fois 1ml de l'échantillon dans 05 TBCPL S/C.

05 fois 0.1ml de l'échantillon dans 05 TBCPL S/C.

Faire incuber les tubes ensemencés à $(35 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ ou à $(37 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ pendant 48h.

c) Examen des tubes à essai :

Examiner les cultures en tubes à essai après incubation pendant 18h à 24 h et considérer comme réactions positives les tubes présentent une turbidité due à une croissance bactérienne et à la formation de gaz dans les cloches de Durham, ainsi qu'une production d'acide si le milieu d'isolement contient un indicateur de pH.

Faire incuber à nouveau les tubes à essai qui ne présentent aucun de ces changements et les examiner à nouveau après 48h pour rechercher une réaction positive.

d) Essai de confirmation :

Il convient de noter que les réactions positives dans les tubes à essai contenant un milieu d'isolement n'indiquent que la présence d'organismes coliformes présumés il est donc important de procéder à des essais de confirmation.

e) Repiquage, incubation et examen :

Faire un repiquage à partir de chaque tube de milieu d'isolement présentant un résultat positif dans un ou plusieurs tubes contenant des milieux de confirmation pour la production de gaz et d'indole.

²NA 763 ; ISO 62222

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

f) Organismes coliformes :

Pour confirmer la présence d'organismes coliformes, faire incuber un tube à essai de bouillon (Bilié) Lactose au vert brillant à 35°C et rechercher la production de gaz.

g) Organismes coliformes thermo tolérants E. coli présumés :

Pour confirmer la présence d'organismes coliformes thermo tolérants, faire incuber un autre tube à essai de milieu EC à 44°C pendant 24 h et rechercher la production de gaz.

Pour confirmer la présence de E.oli présumés incuber un tube à essai d'eau tryptonnée et la recherche d'indole à 44°C pendant 24h ajouter 0.2ml à 0.3 ml de réactif de kovacs dans le tube contenant de l'eau tryptonnée l'apparition d'une coloration rouge indique la présence d'indole.

h) Expression des résultats :

A partir de tubes de milieu d'isolement ayant donné des réactions positives aux essais confirmatifs, calculer, par référence aux tables statistiques de l'ISO 8199, le nombre le plus probable d'organismes coliformes, d'organismes coliformes thermo tolérants et d'Escherichia Coli présumés présents dans 100ml d'échantillon.

Recherche et dénombrement des Entérocoques intestinaux (Méthode du nombre le plus probable (NPP))

i) Description de la méthode :

La recherche et le dénombrement des streptocoques du groupe ((D)) dans les eaux, en milieu liquide par la technique du NPP, se fait en 02 étapes consécutives :

Test de présomption : réserve à la recherche présomptive des streptocoques.

Test de confirmation : réserve à la confirmation réelle des streptocoques du groupe ((D)).

✓ **Test de présomption :**

A partir de l'eau à analyses, porter aseptiquement : 3/3/3
05 fois 10ml dans un tube contenant 10ml de milieu ROTHE D/C.
05 fois 1 ml dans un tube contenant 10ml de milieu ROTHE S/C.
05 fois 0.1ml dans un tube contenant 10ml de milieu ROTHE S/C.
Bien mélanger le milieu et l'inoculum.

✓ **La lecture :**

Seront considérés comme présomptifs les tubes présentant un trouble microbien ; seulement ces derniers :

Ne doivent en aucun cas faire l'objet de dénombrement.

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

Doivent par contre ; absolument faire l'objet d'un repiquage sur milieu LITSKY EVA dans le but d'être justement confirmé.

✓ **Test de confirmation :**

Le test de confirmation est basé sur la confirmation des streptocoques du groupe D éventuellement présents dans le test de présomption.

Les tubes de ROTHE trouvés positifs feront donc l'objet d'un repiquage à l'aide d'un ose bouclé dans un tube contenant le milieu LITSKY EVA.

Bien mélanger le milieu et l'inoculum.

L'incubation se fait cette fois – ci à 37°C pendant 24heures.

✓ **La lecture :**

Seront considérés comme positifs les tubes présentant à la fois :

Un trouble microbien.

Une pastille violette (Blanchatre) au fond des tubes.

La lecture finale s'effectue également selon les prescriptions de la table du NPP.

Recherche et dénombrement des Sports de bactéries anaérobies Réductrices et de clostridium sulfuto-réducteurs (Méthode par incorporation en gélose en tubes profonds)³

✓ **Manipulation :**

A partir de l'eau à analyser :

Transférer environ 25 ml dans un tube stérile, qui sera par la suite soumis à un chauffage de l'ordre de 75°C pendant 15 minutes, dans le but de détruire toutes les formes végétatives des bactéries anaérobies sulfuto-réducteurs éventuellement présentes. Un autre flacon rempli d'une autre eau servira de témoin de température.

Après chauffage, refroidir immédiatement le flacon destiné à l'analyse, sous l'eau de robinet.

Repartir ensuite le contenu de ce tube, dans 4 tubes différents et stériles, à raison de 5 ml par tube.

Ajouter environ 18 à 20 ml de gélose TryptoseCyclosérine ou Tryptose sulfite Néomycine ou encore gélose Viande foie, fondue puis refroidie à 47±1°C, additionnée de leurs additifs spécifiques.

Mélanger doucement le milieu et l'inoculum évitant d'introduire des bulles d'air et de l'oxygène.

³ISO 6461 NF T 90-415

Chapitre II: Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

Laisser solidifier sur paillasse pendant 30 minutes environ, puis incubé à :
44+4°C, pendant 20+4 heures, dans le cas de la gélose TSC ou TSN.
36+2°C, pendant 44+4 heures, dans le cas de la gélose Viande Foie.

✓ **Lecture et interprétation :**

La première lecture doit absolument être faite à 16 heures car très souvent les spores des bactéries anaérobies sulfite-réducteur sont envahissantes auquel cas on se trouvera en face d'un tube complètement noir rendant ainsi l'interprétation difficile voire impossible et l'analyse sera à refaire en utilisant des dilutions décimales de 10^{-1} voire 10^{-2} , la 2^{ème} lecture se fera à 24 heures et la 3^{ème} lecture dernière 44+4 heures.

Dénombrer toute colonie noire de 0.5 mm de diamètre, ayant poussé en masse porter le nombre total des colonies dans les quatre tubes à 20 ml d'eau à analyser.

✓ **Qualité de l'eau :**

Test de l'eau : en versant le DPD dans un tube d'eau, en n'observent pas un changement de couleur (l'absence du Chlore) donc l'eau est polluée il faut faire d'autre analyse on a utilisée différentes masses pour identifier l'activité antibactérienne des différents monomères et polymères. Afin de pouvoir trouver la concentration minimale inhibitrice

3. Détermination des CMI (Concentrations Minimales Inhibitrices)

Cette méthode permet la détermination de la CMI à partir d'une gamme de concentrations de produit dans le milieu de culture.

La CMI est définie comme la plus petite concentration de produit pour laquelle aucune croissance n'est visible comparativement au témoin sans produit.

Tableaux ci-dessous permettent de déterminer les quantités à utiliser des monomères et des polymères synthétisés.

Tableau II.1 : Quantité requise des monomères pour la désinfection de l'eau

Monomères	Phénol	(p-Hydroquinol) Résorcinol	(p-acido phénol)	(p-toluidine),o toluidine et p,o aminophenol
Masse1	0.001	0.001	0.001	0.001
Masse2	0.008	0.008	0.008	0.01

Chapitre II: Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

Masse3	0.01	0.01	0.01	0.03
Masse4	0.05	0.05	0.05	0.08
Mass5	0.1	0.1	0.1	0.3

Tableau II.2: Quantité requise des polymères pour la désinfection de l'eau testé

Polymères linéaires etcycliques	Poly (Phénol / formaldehyde) /	Poly (Phénol-D- glucose) [4]arène	Poly(p-hydro quinol - DG) poly(resorcinol-DG)L résorci[4]arène	Poly (p- acidophenol - D-glucose) Linéaire et [4]arène
Masse 1	0.005	0.005-0.004	0.005-0.003	0.001-0.005
Masse 2	0.008	0.008-0.006	0.008-0.006	0.005-0.008
Masse 3	0.03	0.01	0.01	0.05
Masse 4	0.05	0.05	0.05	0.04
Masse 5	0.1	0.1	0.1	0.03

4. Les résultats d'analyse bactériologique :

a) Les résultats d'analyse bactériologique des monomères :

Tableau II.3: Les Résultats d'Analyse Bactériologique des Monomères

Date/heure	N°=	Désignation	Interprétation des résultats		
			24h	48h	72h
2011		Témoin (eau Brute 90ml+10ml)			
	2	Phénol p-toluidine p-amino phénol			
	3	p-hydroquinol résorcinol p-acidophénol			

5. Discussion :

On observe une activité moyenne vis-à-vis les monomères pour presque tous les bactéries pathogènes existant dans l'eau de l'Oued. Les monomères ont une activité antibactérienne mais à un caractère bactériostatique.

b) Analyse bactériologique des Résines synthétisés :

Les Résultats :

D'Après les résultats du tableau de l'indice NPP (ANNEXE) nous avons trouvé :

La lecture de l'eau polluée = 180 germe/100ml (non potable)

Chapitre II: Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

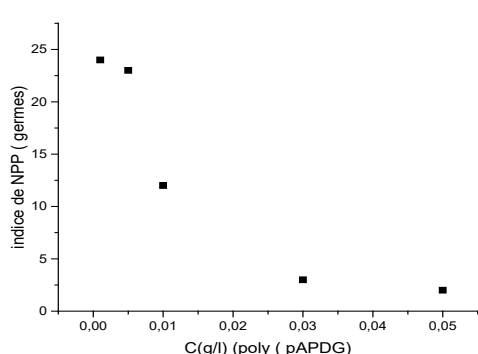
6. Activité antibactérienne du polymère Poly (p-acidophenol-D glucose) :

Le tableau ci-dessous permet de déterminer les lectures suivantes en démontrant l'efficacité de la quantité du polymère via la potabilité de l'eau Figure II.3.

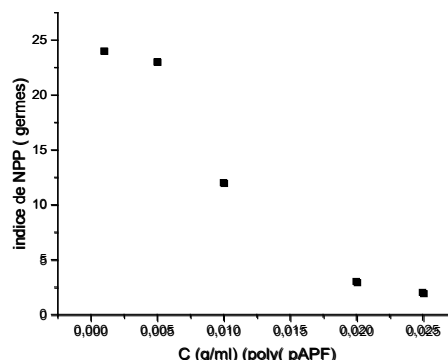
Tableau II.4: Variation de l'indice de germe en fonction de la concentration du polymère Poly(p-acidophenol-D glucose) et le Poly(p-acidophenol-formaldehyde)

Traçant : indice de germes en fonction de la quantité désinfectant utilisé

C(g/l)[pAPDG ;pAPF]	La lecture	Indice NPP (germe/100ml)	Résultats
0,001 ;0.001		24	potable
0,005 ;0.005		23	potable
0,01 ;0.007		12	potable
0.03 ; 0.01		3	potable
0.05 ; 0.02		2	potable



(a)



(b)

Figure II.3 : Affinité de la concentration du polymère Poly (p-acide phénol D-glucose)linéaire(a) pAPF (b)aux germes testés

Discussion : le poly (p(APDG) peut être considéré comme un polymère antibactérien bactéricide avec une CMI de 5.210^{-3} g /100ml d'eau et de 2.510^{-3} g /100ml d'eau pour le poly (PAF) pour les linéaires

7. Activité antibactérienne du polymère poly p-hydroquinol D-glucose :

Le tableau ci-dessous permet de déterminer les lectures du polymère Le tableau ci-dessous permet de déterminer les lectures montrant la Variation de l'indice de germe en fonction de la concentration du polymère synthétisé Figure II.4

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitues, Cycliques et ces Dérives d'Esters

Tableau II.5 : Variation de l'indice de germe en fonction de la concentration du poly p-hydroquinol D-glucose :

<i>C (g/l)</i> <i>poly (p-hydroquinol D-glucose)</i>	<i>La lecture</i>	<i>Indice NPP (germe/100ml)</i>	<i>résultats</i>
0.003		14	potable
0.008		13	potable
0,01		13	potable
0,05		5	potable
0,1		3	potable

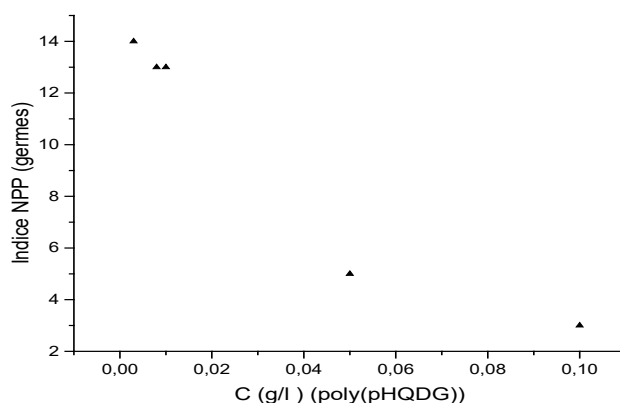


Figure II.4 : Affinité de la concentration du polymère p-hydroquinol-D glucose aux germes testés

8. Activité antibactérienne du polymère poly (Phénol-D-glucose)

Le tableau ci-dessous permet de déterminer la lecture du polymère

Tableau II.6 : Variation de l'indice de germe en fonction de la concentration du poly p-phénol D-glucose : avec CMI 1.210^{-2}

<i>C(g/ml)</i>	<i>La lecture</i>	<i>Indice NPP (germe/100ml)</i>	<i>résultats</i>
0.005		35	potable
0.008		35	potable
0,01		17	potable
0,05		17	potable
0,1		11	potable

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

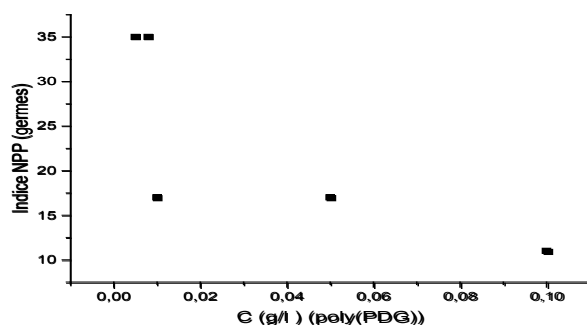


Figure II.5 : affinité de la concentration du polymère p-phénol-D glucose aux germes testés

9. Activité antibactérienne du polymère poly (résorcinol-formaldéhyde)

Le tableau ci-dessous permet de déterminer les lectures du polymère

Tableau II.6 : Variation de l'indice de germe en fonction de la concentration polymère (résorcinol-formaldéhyde): avec CMI 4.510^{-3}

$C_{\text{Résorcinol-formaldéhyde}}$ (g/l)	La lecture	Indice NPP (germe/100ml)	résultats
0.001		46	potable
0.005		43	potable
0.008		31	potable
0,01		35	potable
0,02		23	potable
0,03		13	potable
0.04		13	potable

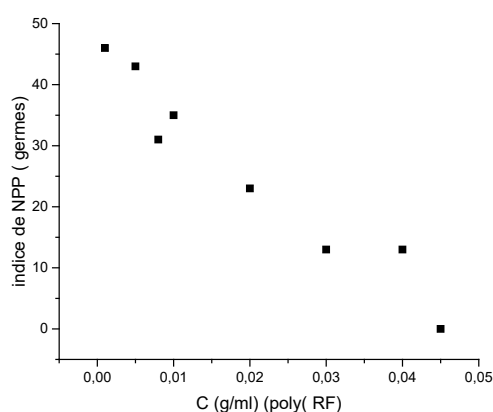


Figure II.6: Affinité de la concentration du polymère (résorcinol-formaldéhyde) aux germes testés

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

10. Activité antibactérienne des Oligomères cycliques

a) Activité antibactérienne du polymère poly5, 11, 17, 23-tétra-carboxyl-25, 26, 27, 28-tétrahydroxycalix [4] arène:

1. Mode Opératoire :

Cette partie de travail a été réalisée au niveau de laboratoire de l'ADE (unité de Saida) Selon le protocole expérimental (annexe) par deux méthodes différentes.

- Pour confirmer la présence des streptocoque-fécaux (Après 48h nous avons fait le repiquage de deux heures l'apparition d'une couleur noire indique l'existence des streptocoque-fécaux dans cette eau.)

2. Les résultats d'analyse bactériologique :

Tableau II.7 : Résultats D'analyse Bactériologique du poly5, 11, 17, 23-tétra-carboxyl-25, 26, 27, 28-tétrahydroxycalix [4] arène

Date/heure	N°	Désignation	Interprétation des résultats			
11/06/2013 15h30min	1	Témoin (eau Brute 90ml+10ml)	24h	48h	72h	
11/06/2013 15h30min	2	p-AF cyclique	M1=0.001			
			M2=0.005			
			M3=0.008			
			M4=0.01			
			M5=0.015			

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

3. Discussions :

Le poly (PAPF) cyclique peut être considéré comme un polymère antibactérien bactéricide avec une CMI de 1.510^{-3} g /100ml d'eau et de 2.510^{-3} g /100ml d'eau pour le poly(PPAF) linéaire

- Pour montrer la fiabilité de cette méthode nous avons utilisé une autre méthode celle de la membrane filtrante pour effectuer ces analyses ; l'appareillage utilisé est montré par la figure ci-dessus



Figure II.7 : Rampe à eau

4. Calcul de l'activité antibactérienne du polymère cyclique synthétisé :

Les résultats de la désinfection sont souvent précisés par le temps et la dose de désinfectant nécessaire. Selon N Kawabata et al, ont défini le coefficient d'élimination en fonction du taux initial de diminution du nombre de cellules viables:⁴ par l'équation

$$\text{coefficient d'élimination} = \frac{V}{W_t} \log \left(\frac{N_0}{N_t} \right)$$

Le nombre de colonie est compté. et Le pourcentage de réduction des cellules bactériennes est calculé par la formule :

$$\% \text{ réduction} = \left[\frac{(N_0 - N_t)}{N_0} \right] * 100$$

Où N_0 est le nombre de cellules viables initial (le nombre des cellules bactériennes sans biocide.), N_t est le nombre de cellules viables au temps de contact t (le nombre des cellules bactériennes comptées après l'utilisation de la résine), V est le volume de suspension

⁴Nariyoshi Kawabata,1* Takaya Hayashi,1 And Tsuguo Matsumoto2.removal of Bacteria from Water by Adhesion to Cross-Linked Poly(Vinylpyridinium halide) applied and environmental microbiology, 1983, American Society for Microbiology Vol. 46, No. 1

Chapitre II: Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

de cellules viables, W est le poids sec de matériaux polymères insolubles et t est le temps de contact

11. Activité antibactérienne des polymères synthétisés par la méthode de membrane filtrante

Les résultats de la désinfection sont souvent précisés par le temps et la dose de désinfectant nécessaire. Pour cela nous avons utilisé des temps de contact de (5 mn ; 10 mn et 15 mn) les résultats ont donné une lecture bien lisible avec un temps de contact de 15mn à différents de masses de polymères

12. Activité antibactérienne du polymère poly5, 11, 17, 23-tétra-hydroxy-25, 26, 27, 28-tétrahydroxycalix [4] arène: (hydroquinol-formaldéhyde cyclique)

Test de chlore :

A l'eau polluée (source) ; ajoutant à cette eau un comprimé de DPD dans un tube à essai agitant bien,

Ajout de hydroquinol-formaldéhyde cyclique synthétisés dans l'eau: Pour chaque produit nous prenons les masses suivantes (0.001,0.005; 0.01; 0.05 et 0.1) Ajoutant 20ml de la solution mère est diluée avec 100 ml d'eau polluée agitant pendant 15mn,

Le Tableau II.8 ; montre L'activité antibactérienne du polymère hydroquinol-formaldéhyde cyclique synthétisés ainsi la Figure IV.6 (a et b) successivement donne la relation entre le nombre de cellule adhérente dénombré et/ou $\log N_t$ et la concentration d'agent antibactérien

Tableau II.8 : Activité antibactérienne du hydroquinol- formaldéhyde cyclique synthétisé

C(hydroquinol-F) cyclique (g/l)	/	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
N_t	162	48	35	24	0	0
% de réduction	0	70.37	78.39	85.18	100	100
Log N_t	2.209	1.681	1.544	1.380	/	/

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

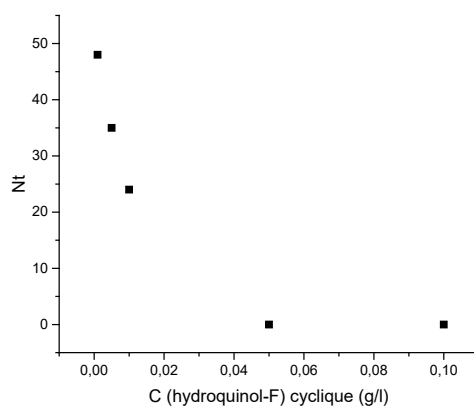


Figure II.8 : $Nt = f(C_{poly}(\text{hydroquinol-F}) \text{ cyclique})$

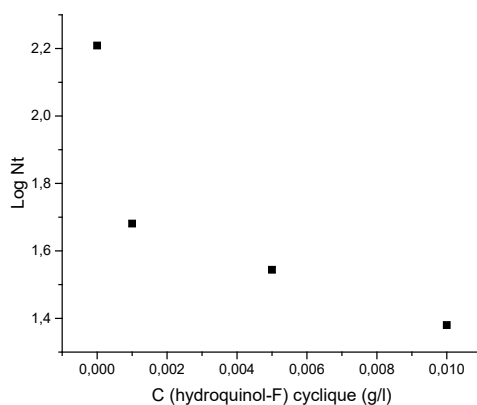


Figure II.9 : $\log Nt = f(C)$

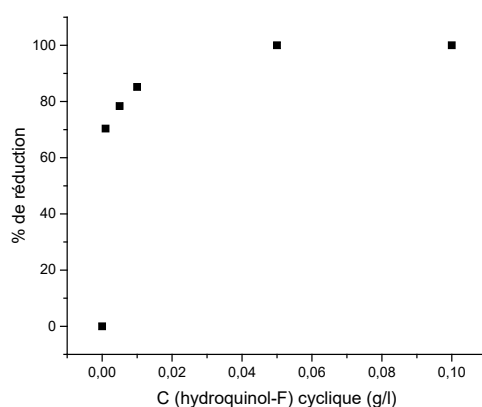


Figure II.10 : $\% \text{ de réduction} = f(C)$

➤ En travaillant dans un intervalle de masse 210^{-3} - 510^{-3} ; la CMI trouvé est de 2.310^{-3}

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

13. Activité antibactérienne du polymère poly hydroquinol-D-glucose cyclique synthétisé

Les résultats d'analyse bactériologique :

Les résultats de l'activité antibactérienne sont souvent précisés par le temps et la dose et la structure de désinfectant nécessaire

Le tableau ci-dessous permet de déterminer l'efficacité du polymère synthétisé vis-à-vis les bactéries indicatrices de pollution hydrique

Tableau II.9 : Variation de l'indice de germe en fonction de la concentration du poly (p- hydroquinol D-glucose cyclique) CMI 3.710^{-3}

$C_{(\text{hydroquinol-F}) \text{ cyclique (g/l)}}$	0	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
N_t	162	40	5	2	0	0
% de réduction	0	75,38	96.91	98.76	100	100
Log N_t	2.209	1.602	0.699	0.301	/	/

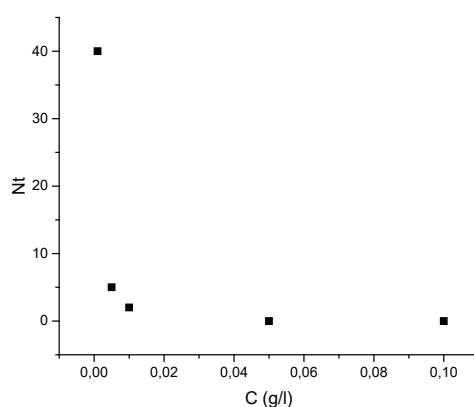


Figure II.11 : $N_t = f(C(\text{hydroquinol-G}) \text{ cyclique})$

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

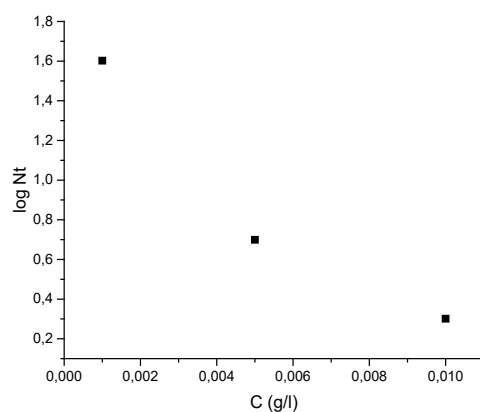


Figure II.12 : $\text{Log } Nt = f(C)$

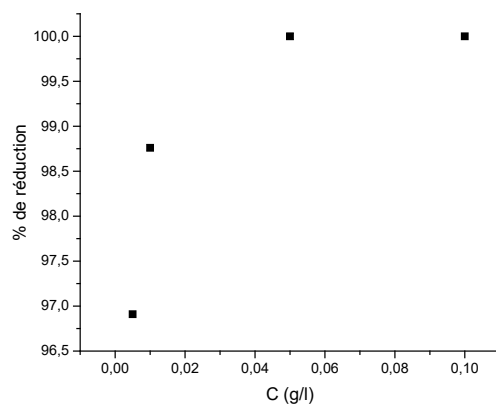


Figure II.13: $\% \text{ de réduction} = f(C)$

Tableau II.10 : les différentes CMI en fonction des résines synthétisées

resines	pRF	pPDG	pHQDG _c	pHQDG ₁	pHQF _c	pPAPF _c	pPAPF ₁	pPAPDG _c	pPAPDG ₁
CMI	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$

Les groupements hydroxyles et la fonction acide peuvent influencées et améliores le caractère biocide des matériaux

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

14. Activité antibactérienne des esters dérivés des polymères synthétisés :

1. Application des polymères synthétisés dans le traitement des eaux :

▪ **La détermination du nombre le plus probable (NPP) :**

Des dilutions décimales de l'échantillon sont inoculées dans une série de tubes ou de puits contenant un milieu de culture liquide spécifique. Une loi statistique permet de calculer le NPP sur base de la proportion de tubes positifs dans chaque dilution.

▪ **Test de chlore :**

On prend l'eau polluée (source) ; ajoutant à cette eau un comprimé de DPD dans un tube à essai agitant bien, si la couleur est rose très claire ce qui indique la présence de la trace du chlore.

Ajout de l'ester dérivé des polymères synthétisés dans l'eau:

Pour chaque produit on prend les masses suivantes (0.001, 0.005; 0.01; 0.05 et 0.1) Ajoutant 20ml de la solution mère est diluée avec 100 ml l'eau polluée agitant pendant 15mn,

a) Activité antibactérienne du polymère d'ester dérivé de polyp-acidophénol-formaldéhyde

Les résultats de la désinfection sont souvent précisés par le temps et la dose de désinfectant nécessaire.

Tableau II.10 : Activité anti bactérienne du polyester dérivé de PAPDG_c-Acide acétique

<i>C (g/l)</i>	<i>0</i>	<i>0.001</i>	<i>0.005</i>	<i>0.01</i>	<i>0.05</i>	<i>0.1</i>
<i>N_t</i>	<i>162</i>	<i>150</i>	<i>95</i>	<i>60</i>	<i>35</i>	<i>0</i>
<i>% de réduction</i>	<i>0</i>	<i>7.40</i>	<i>4.13</i>	<i>62.96</i>	<i>78.39</i>	<i>100</i>
<i>Log N_t</i>	<i>2.209</i>	<i>2.176</i>	<i>1.977</i>	<i>1.778</i>	<i>1.544</i>	<i>/</i>

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

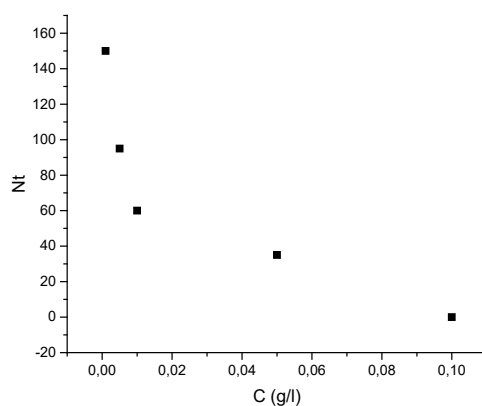


Figure II.14 : $N_t = f(C)$ (polyester dérivé de PAPDG_c-Acide acétique)

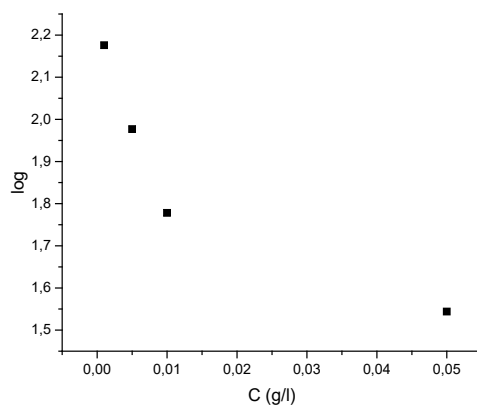


Figure II.15 : $\text{Log } N_t = f(C)$

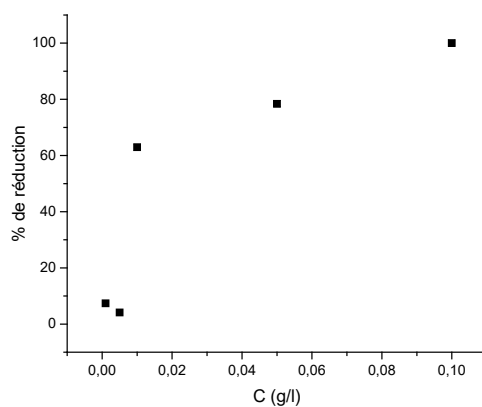


Figure II.16: % de réduction = $f(C)$

- **Discussion : ce polyester à un caractère biocide**

Chapitre II: Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

b) Activité antibactérienne du polymère d'ester (polyester dérivé de PAPDG_c-Acide benzoïque)

Tableau II.11 : poly ester dérivé de PAPDG_c-Acide benzoïque):

C(g)	/	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
N_t	162	142	108	92	35	54
% de réduction	0	12,33	33,33	43,20	78,39	66.66

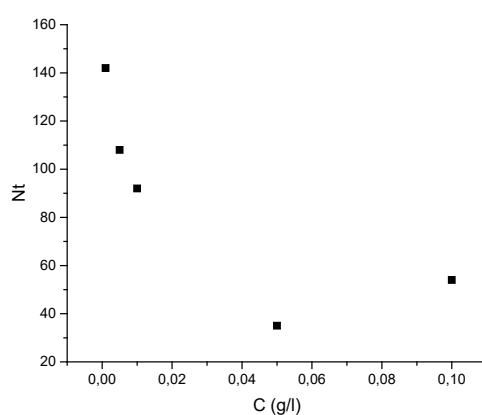


Figure II.17: $N_t = f(C)$

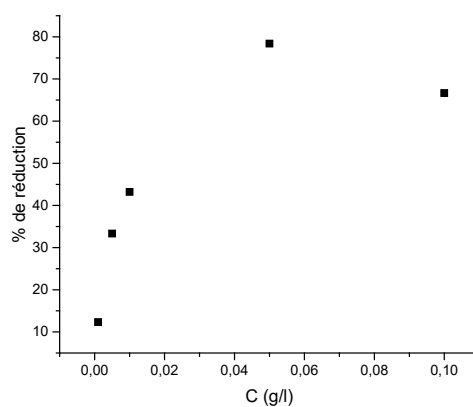


Figure II.17: % de réduction = f(C)

Chapitre II : Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

c) Activité antibactérienne du polymère d'ester (polyester dérivé de PAPDG_c-Acide hexanoïque)

Tableau II.12 : Poly ester (PAPDG-Acide hexanoïque) :

$C(g)$	0	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
N_t	162	112	96	70	29	15
% de réduction	0	30.86	40.74	56.79	82.09	90.74

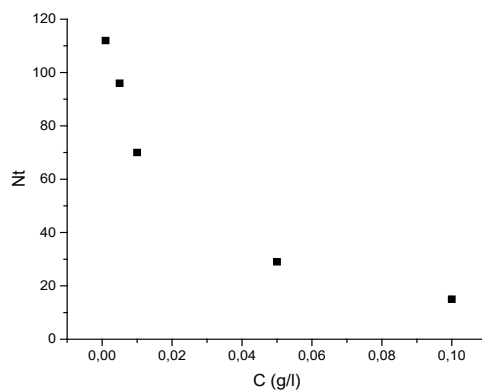


Figure II.18: $N_t = f(C)$

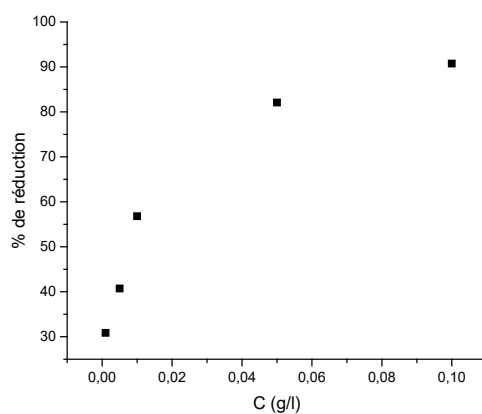


Figure II.19: % de réduction = $f(C)$

■ **Discussion :**

Chapitre II: Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

La population survivante des bactéries a une résistance vis à vis ces polyesters (pE_1 et pE_3)

d) Activité antibactérienne du polymère d'ester(pE_{d1}) dérivé

Tableau II.13: Polyester pE_{d1} :

C (g)	0	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
N_t	162	96	30	13	7	5
% de réduction	0	40.74	81.48	91,97	95,67	96,91

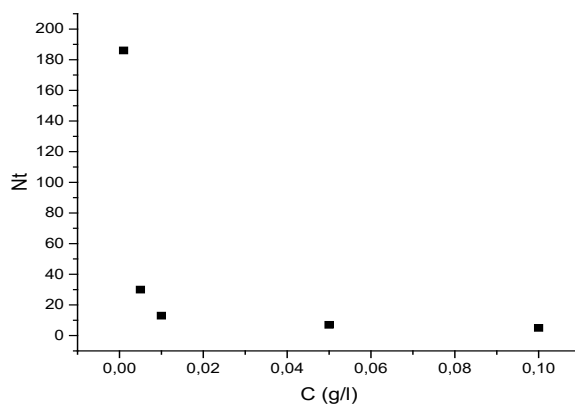


Figure II.20: $N_t = f(C)$

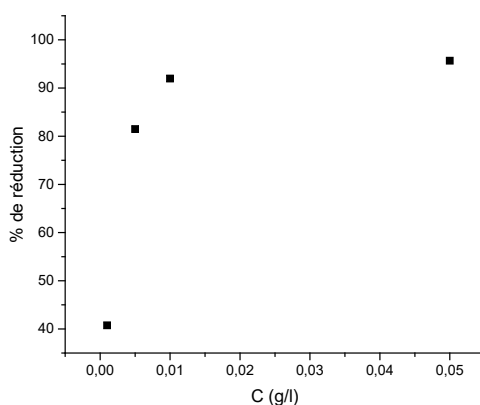


Figure II.21: % de réduction = $f(C)$

e) Activité antibactérienne du polymère d'ester pE_{d2} dérivé

Tableau II.14 : polyester pE_{d2} :

Chapitre II: Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

C (g)	0	0.001	0.002	0.003	0.005	0.01	0.1
N_t	162	150	138	120	106	92	35
% de réduction	0	7.40	14.81	25.92	34.56	43,20	78,39

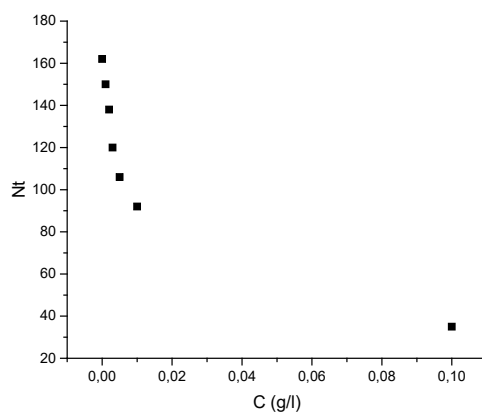


Figure II.22: $N_t = f(C)$

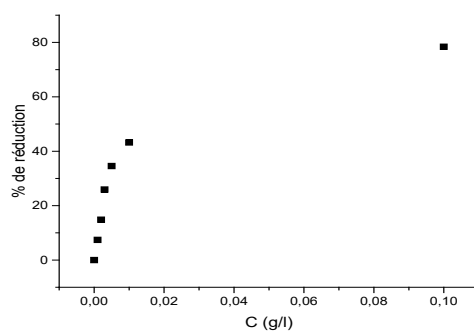


Figure II.23: % de réduction = $f(C)$

Tableau II.15 : polyester (pE_{d3}) :

C (g)	0	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
N_t	162	92	35	20	2	2
% de réduction	0	43,20	78,39	87.65	98.76	98.76

Chapitre II: Activité Antibactériennes des monomères, des Oligomères Phénoliques Linéaires p-Substitués, Cycliques et ces Dérivés d'Esters

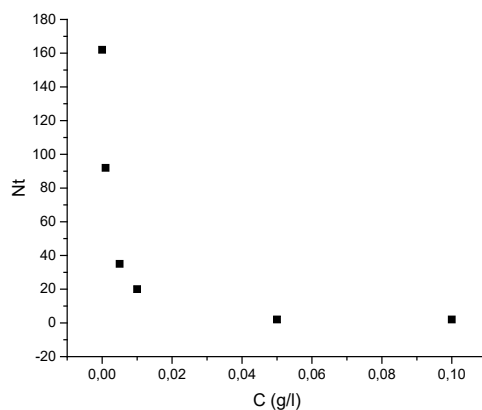


Figure II.24: $N_t = f(C)$

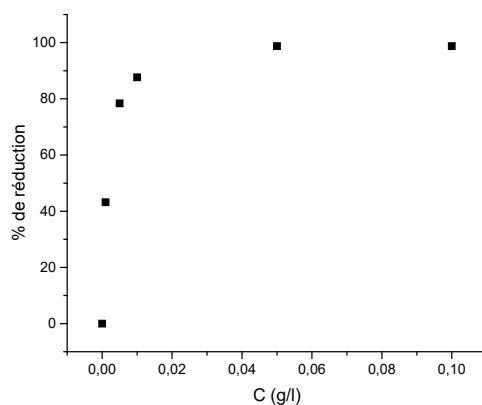


Figure II.25: % de réduction = $f(C)$

■ **Discussion :**

Tous les polymères synthétisés ont eu une activité antibactérienne qui diffère d'un polymère à un autre. Pour les deux polymères (pE_{d3}) et (pE_{d1}) ont une bonne activité antibactérienne.

Conclusion générale

En conclusion Lors de cette recherche doctoral, nous nous sommes concentrés sur la chimie et la synthèse des résines phénoliques et leurs dérivés para substitués linéaires et cycliques (calixarenes) ; ainsi que la réaction d'estérification sur ces derniers ; sur la substitution du formaldéhyde par un composé bio-sourcé (D-Glucose) En suite nous avons procédé à identifier l'activité antibactériennes de ces résines. En fin nous avons effectué une étude comparative de ces résines synthétisées.

Notre étude nous a permis de synthétiser des résines phénoliques linéaires, tridimensionnelles ; cycliques (calix[4]arènes) par réaction de polycondensation en milieu acide à un rapport molaire bien choisie comportant des groupements fonctionnels en position para du phénol afin de voir l'influence d'une substitution en position para sur l'activité antibactérienne

Afin d'augmenter la réactivité de ces polymères synthétisés nous avons réalisé une réaction d'estérification sur ces polymères par des monoacides et des diacides en présence de catalyseurs (H_2SO_4 , la poudre de Zn et la magnésite ^{+}H); les esters formés ont eu différents rendements où le polymère calixérinique a eu un rendement remarquable pour cette réaction d'estérification

Les analyses physicochimiques confirment la formation des oligomères phénoliques comme le prouvent les spectres IR dont les quels nous avons observé l'apparition d'une bande d'absorption entre « $1443.46 - 1418.39\text{ cm}^{-1}$ » qui correspond à la présence du pont polymérique ; cela est confirmé par la présence d'une autre bande vers « 772.35 cm^{-1} » attribuée à la vibration de déformation de la position ortho substituée. La polymérisation est confirmée aussi par les pics RMN « $3.5-4\text{ ppm}$ ».

Les analyses bactériologiques ont montré une activité antibactérienne liée directement à la différence des fonctions pour les monomères utilisés

Conclusion générale

Pour les polymères synthétisés l'activité antibactérienne est importante avec un effet bactéricide et bactériostatique vis-à-vis les CTT, GT et SF.

On observe une activité moyenne des esters synthétisés pour la majorité des bactéries pathogènes existant dans l'eau.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail permet de conclure que

L'avantage important des dérivés des résines phénoliques synthétisés est que le formaldéhyde cancérigène est substitué avec le D glucose ainsi que le catalyseur utilisé par la Maghnit+H Qui sont renouvelable, non toxique et peu coûteux. Ces résines peuvent avoir un grand potentiel pour remplacer la résine PF dans de nombreuses applications, tel que l'activité antibactérienne et l'adsorption.

En raison de l'épuisement des ressources pétrolières et de la volonté de réduire la dépendance au pétrole brut, la production des produits chimiques verts demeure nécessaire ;

خلاصة

الهدف الرئيسي من عملنا هو تصنيع البوليمرات الفينولية المشتقاتها من أجل تنظيف المياه الملوثة. أولاً ، قمنا بتصنيع البوليمرات الفينولية الحلقية المستبدلة الخطية والإسترات المشتقة من هذا الأخير عن طريق تفاعل أحاديات الحموضة وثنائي الحموضة في وجود محفز حمض متجانس وغير متجانس من خلال آلية مقترحة لتفاعل التكثيف المتعدد. ميزت البوليمرات الناتجة بطرق طيفية مختلفة مثل: $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ و DSC و FTIR . و ثانياً ، درسنا التصاق البوليمرات المصنعة بالبكتيريا المسببة للأمراض. تم استخدام البوليمرات التي تم الحصول عليها ضد البكتيريا القولونية البرازية (TC) ، القولونيات المقاومة للحرارة (CTT) ، والمكورات العقدية البرازية (ST). تم تحقيق النشاط المضاد للبكتيريا لهذه الراتنجات بالطرق (الكمية والنوعية). بشكل عام ، أظهرت البوليمرات التي تم تصنيعها نشاطاً كبيراً كمضاد للميكروبات ضد الكائنات الحية الدقيقة المختبرة.

Résumé

L'objectif principal de notre travail est de synthétiser des polymères phénoliques et leurs dérivés afin de dépolluer les eaux contaminées. Dans un premier temps nous avons synthétisé des polymères phénoliques linéaires p-substitué, cycliques, et des esters dérivés de ses derniers par réaction de monoacides et diacides en présence d'un catalyseur acide homogène et hétérogène par un mécanisme proposé de réaction de polycondensation. Les polymères résultants ont été caractérisés par diverses méthodes spectroscopiques telles que : $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$, DSC et FTIR . Et dans un second temps nous avons étudiés l'adhésion polymères synthétisés-bactéries pathogènes. Les polymères obtenus ont été utilisés envers des bactéries coliformes fécales (TC), coliformes thermo tolérants (CTT), et des streptocoques fécaux (ST). L'activité antibactérienne de ces résines a été réalisée par des méthodes (quantitative et qualitative). En général, les polymères synthétisés ont montré une activité antimicrobienne importante vis-à-vis les microorganismes testés.

Abstract

The main objective of our work is to synthesize phenolic polymers and their derivatives in order to clean up contaminated water. First, we synthesized linear p-substituted, cyclic phenolic polymers and esters derived from the latter by reacting monoacids and diacids in the presence of a homogeneous and heterogeneous acid catalyst by a proposed mechanism of polycondensation reaction. The resulting polymers were characterized by various spectroscopic methods such as: $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DSC and FTIR . And secondly, we studied the adhesion of synthesized polymers to pathogenic bacteria. The polymers obtained were used against faecal coliform bacteria (TC), thermo tolerant coliforms (CTT), and faecal streptococci (ST). The antibacterial activity of these resins was achieved by methods (quantitative and qualitative). In general, the polymers synthesized showed significant antimicrobial activity against the microorganisms tested.