

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاى الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saïda



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de chimie

N° d'Ordre

Mémoire pour l'obtention du diplôme

De Master En chimie

Spécialité : chimie organique

Thème

**Synthèse, caractérisation et activité antibactérienne
du 5,11,17,23-tétra-carboxy-25,26,27,28-tétrahydroxy-2,8,14,20-
octamethyl calix[4]arène en milieu acide et basique homogène
et hétérogène**

Présenté par :

- Mr : Hadj mohammed ikram
- Mr : Attou kheira

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Présidente	M. chabani	Pr Université UMTS
Examinatrice	M. Ayat	MCA Université UMTS
Examinatrice	N. Boutaleb	MAA Université UMTS
Encadrante	S. Miloudi	MCB Université UMTS

Année universitaire 2021/2022

Dédicaces

J'invite tous les participants à avoir pitié de mon père
Attou Abdelkader.

A ma chère Mère

A mon père

A ma chérie khelfaoui kheira

A mes chers frères

Hdj mohammed ikram

Attou kheira

Remerciements

Je voudrais remercier ALLAH de m'avoir donné le privilège d'étudier et de suivre le chemin de la aussi qui m'a donné le courage et la patience pour faire ce modeste travail.

J'exprime ma gratitude à mon encadreur, **Mme MILOUDI Safia** pour sa confiance qui a témoigné, et pour tous les conseils et l'honneur qu'elle m'a accordée pour diriger mon travail.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi à la présidente de jury **M^{me} Chabani Malika** professeur à l'université de Saida d'avoir accepté de présider ce modeste travail, et les membres de jury **M^{elle} Ayat Moulkheir** et **M^{me} Boutaleb Nadia** d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer mon travail.

Finalement je remercie aussi tout qui ont toujours été présent mes professeurs qui ont participé à ma formation, ainsi à toutes les personnes qui m'ont aidés, de près et de loin.

Liste des abréviations

$^{\circ}\text{C}$: Degré Celsius

δ : Vibration déformation de liaison

g : Gramme

ml : Millilitre

m_{exp} : Masse expérimental (g)

$m_{\text{thé}}$: Masse théorique

C : Concentration (mol/l)

V : Volume (ml)

R : rendement de la réaction (%)

T : température ($^{\circ}\text{C}$)

h : heure

IR : infrarouge

RMN : résonance magnétique nucléaire

PS : polystyrène.

PVC : polychlorure de vinyle.

DP : degré de polymérisation.

EtOH : Ethanol

CHCl_3 : Chloroforme

CH_2Cl_2 : Dichlorométhane

THF : Tétrahydro furane

CCl_4 : Tetrachloro méthane

DMSO : Diméthylsulfoxyde

ρ ; Masse volumique

H_2SO_4 : Acide sulfurique

HCl: Hydro chlorure

CH_2O : Formaldéhyde

p-AHBA cyclique

LISTE DES TABLEUX

Tableau I.1	les principaux polymères et des domaines d'applications	06
Tableau II.1	test de solubilité	36
Tableau II.2	Principales bandes d'absorption caractéristiques de l'acide 4-hydroxybenzoïque	37
Tableau II.3	Déplacements chimiques du produit acide 4-hydroxybenzoïque	38
Tableau II.4	Principaux produits utilisés	39
Tableau II.5	Principaux matériels utilisés	39
Tableau II.6	Test de solubilité du calix(4)arène	41
Tableau II.7	Principales bandes d'absorption caractéristiques d'oligomère p-AHBA cyclique en présence de NaOH.	42
Tableau II.8	Déplacement chimique ^1H RMN du calix(4) arène	44
Tableau II.9	Déplacement chimique HRMN ^{13}C du calix(4) arène	45
Tableau II.10	Test de solubilité du calix(4) arène	47
Tableau II.11	Principales bandes d'absorption caractéristiques d'oligomère p-AHBA Cyclique en présence d'argile activée par le cuivre	48
Tableau II.12	Déplacement chimique RMN ^1H du calix(4) arène	50
Tableau II.13	Déplacement chimique RMN ^{13}C du calix(4) arène	53
Tableau II.12	Principales bandes d'absorption caractéristiques du calix(4) arène (80%)	53
Tableau II.13	Principales bandes d'absorption caractéristiques du calix(4) arène (50%)	54
Tableau II.14	Principales bandes d'absorption caractéristiques du calix(4) arène (70%)	57
Tableau II.15	Principales bandes d'absorption caractéristiques du calix(4) arène	58
Tableau II.16	Principales bandes d'absorption caractéristiques du calix(4) arène (H^+)	60
Tableau II.17	Influence de rapport molaire sur le rendement de calix(4) arène (HCl)	61
Tableau II.18	Influence de rapport molaire sur le rendement de calix(4) arène (H_2SO_4)	62

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Diagramme montrant comment les monomères d'acides aminés se combinent pour former un polymère protéique.	03
Figure I.2	Applications du polymère	10
Figure I.1	Unité constitutive de répétition d'un polymère phénolique	12
Figure I.2	Structure du Novolaques	12
Figure I.3	Structure du résols	13
Figure I.4	Protonation du formol	14
Figure I.5	Mécanisme de la synthèse du Novolaque par substitution aromatique électrophile	14
Figure I.6	Formation du résol (prépolymère)	15
Figure I.7	Polymère (PCF)	16
Figure I.8	Polymère p-aminophenol/formol	16
Figure I.9	Polymère p-hydroxybenzoïque acide/formol	16
Figure I.10	Macrocycles naturels, est l'un des nombreux macrocycles naturels	18
Figure I.11	Analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec (calix crater)	20
Figure I.12	Numérotation du calixarène	21
Figure I.13	Structure générale de calix[n]arène (a), calix[4]arène (b)	22
Figure I.14	Mécanismes réactionnels de la formation de calix[n]arène dans des conditions basiques	26
Figure I.15	Mécanismes réactionnels de la formation de calix[n]arène	27
Figure I.16	schémas réactionnel des résines de 2 à 9	31
Figure I.17	Elimination des bactéries C. fécaux (a) et Streptocoque D (b) de l'eau par les différents polymères	31
Figure I.18	Procédure de test de la sensibilité aux antimicrobiens avec diffusion en gélose par la méthode des disques	33
Figure II.1	Spectromètre infrarouge	34

Figure II.2	Structure moléculaire de PAP	35
Figure II.3	Spectre IR du produit acide 4-hydroxybenzoïque	37
Figure II.4	Spectre RMN-1H du produit acide 4-hydroxybenzoïque	38
Figure II.5	Montage réactionnel	40
Figure II.6	Schéma réactionnelle du calix(4)ène en présence de NaOH	41
Figure II.7	Spectre IR du produit calix(4)ène (NaOH)	42
Figure II.8	Spectre HRMN ¹ H des oligomères calix(4) arène (NaOH)	44
Figure II.9	Spectre RMN ¹³ C d'oligomère calix(4) arène (NaOH)	45
Figure II.10	Oligomère p-AHBA Cyclique en présence d'argile activée par le cuivre) présence d'argile activée par le cuivre)	46
Figure II.11	Récupération du produit pur (d'oligomère p-HBA Cyclique en présence d'argile activée par le cuivre	47
Figure II.12	Spectre IR du calix(4) arène en présence d'argile activée par le cuivre	48
Figure II.13	Spectre RMN ¹ H d'oligomère calix(4) arène	50
Figure II.14	Spectre RMN ¹³ C des oligomères calix(4)arène	51
Figure II.15	Schéma réactionnelle du calix(4) arène en présence de HCl	52
Figure II.16	Spectre IR du produit calix(4) arène (80%)	53
Figure II.17	Spectre IR du produit calix(4) arène (50%)	54
Figure II.18	Spectre IR du produit calix(4) arène (20%)	55
Figure II.19	Schéma réactionnelle du calix(4) arène en présence de H ₂ SO ₄	56
Figure II.20	Spectre IR du produit calix(4) arène (70%)	57
Figure II.21	Spectre IR du produit calix(4) arène	58
Figure II.22	schéma réactionnelle du calix(4)arène en présence de H ⁺	59
Figure II.23	spectre IR du produit calix(4) arène (H ⁺)	60
Figure II.24	variation du rendement en fonction du rapport molaire de calix(4)arène (HCl)	62
Figure II.25	variation du rendement en fonction du rapport molaire de calix(4)rène (H ₂ SO ₄)	62

Résumé :

Nous nous intéressons à l'étude de la réaction de polycondensation commençant par le monomère (para acido phénol) en réaction avec l'acétone en présence de différents catalyseurs : en milieu basique (la soude - l'argile activée par le cuivre) et en milieu acide (acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'argile activée H^+) afin d'obtenir le calix[4]arène ; les produits de la synthèse sont caractérisés par les méthodes d'analyse spectroscopiques (IR, RMN¹H et RMN¹³C) ; et enfin notre produit de synthèse est appliqué dans l'activité antibactérienne vis-à-vis les bactéries pathogènes Gram⁻ (*Echerichia Coli*) et Gram⁺ (*Staphylococcus Aureus*) par la méthode de diffusion présentant une bonne activité antibactérienne montrée par la zone d'inhibition (22 mm et 18 mm pour *E coli* et *Staphylococcus aureus* successivement).

Summary:

We are interested in the study of the polycondensation reaction starting with the monomer (para acido phenol) in reaction with (acetone) in the presence of different catalysts: in a basic medium (soda - clay activated by copper) and in an acid medium (hydrochloric acid, sulfuric acid and H^+ activated clay) in order to obtain calix[4]arene; the products of the synthesis are characterized by spectroscopic analysis methods (IR and ¹H NMR; RMN¹³C); and finally our synthetic product is applied in the antibacterial activity against pathogenic Gram- (*Echerichia Coli*) and Gram+ (*Staphylococcus aureus*) bacteria by the diffusion method with good antibacterial activity shown by the area inhibition

ملخص :

نحن مهتمون

بدراسة تفاعل التكتيف المتعدد الذي يبدأ بالمونومر (بارا أسيدو فينول) بالتفاعل مع (أسيتون) في وجود محفزات مختلفة: في وسط قاعدي (صودا - طين ينشط بالنحاس) وفي وسط حمضي (حمض الهيدروكلوريك وحمض الكبريتيك والطين المنشط H^+) من أجل الحصول على calix [4] aren ؛ تتميز منتجات التوليف بطرق التحليل الطيفي IR و ¹ H NMR ؛ RMN¹³C ؛ وأخيراً يتم تطبيق منتجنا الاصطناعي في النشاط المضاد للبكتيريا ضد البكتيريا المسببة للأمراض (*Echerichia Coli*) و (*Staphylococcus aureus*) عن طريق طريقة الانتشار مع نشاط مضاد للجراثيم جيد كما هو موضح في تشييط المنطقة



Sommaire

Partie bibliographique

CHAPITRE I: Généralité sur les polymères.....	2
Historique.....	2
Introduction.....	2
Définitions.....	3
Monomère.....	3
Macromoléculaire.....	3
Polymère.....	3
Classification.....	4
4.1 Les éléments du squelette macromoléculaire.....	4
• 4.1.1 Les polymères organiques.....	4
• 4.1.2 Les polymères inorganiques.....	4
L'origine des macromolécules ³	5
• 4.2.1 Les polymères naturels.....	5
• 4.2.2 Les polymères artificiels.....	5
• 4.2.3 Les polymères synthétiques.....	5
Les propriétés thermomécaniques.....	5
4.3.1 Les thermoplastiques.....	5
• 4.3.2 Les thermodurcissables.....	6
4.3.3 Selon le nombre de motifs.....	6
5. Réaction de Polymérisation.....	9
Polymérisation en chaîne ou par polyaddition : (Chain polymérisation).....	9
Polycondensation : (<i>Step Growth Polymerization</i>).....	10
Polymérisation radicalaire.....	10
CHAPITRE II: les polymères phénoliques	
Histoire.....	12
Introduction.....	13
II.3 Chimie de la synthèse phénol-formol.....	15
Formation du pré polymère en milieu acide :(Novolaques).....	15
Formation de prépolymère en milieu alcalin.....	17
Les polymères phénoliques linéaires p-substitués.....	17
PROPRIÉTÉ.....	19

III.	Les polymères phénoliques cycliques	20
	Historique	20
	Introduction	20
	Les macrocycles	20
	Les calixarènes	21
	a) Définition selon l' IUPAC	21
	b) Nomenclature	21
	c) Numérotation	23
	d) Structure	24
	(a) Calix[n]arène(b) Calix[4]arèn	24
VI.	CALIXARENES HYDROSOLUBLES	24
	Calix[4]arènes sulfonés	25
	Calix[4]arènes carboxylés	25
	calix[4]arènes phosphonés	25
	Amination hydro solubilisante	25
V.	Synthèse du calix[4]arène	25
	Synthèse de calixarène en milieu basic :	25
	Synthèse du calixarène	26
	Mécanisme	26
VI.	Application	27
VI.1.	L'UTILISATION ESTHÉTIQUE	27
	Activité antibactérienne des monomères et des résines phénoliques linéaires et cycliques	28
	Introduction	28
	<i>Les polymères antibactériens</i>	28
	<i>Choix de polymère antibactériens</i>	29
	1. <i>Mode d'action des polymères antibactériens</i>	30

Partie expérimentale

<i>Les méthodes d'analyses spectroscopiques</i>	34
<i>La spectroscopie RMN</i>	34
<i>Spectroscopie infrarouge</i>	34
<i>Le banc konfler</i>	35
<i>Activation de l'argile</i>	36
<i>Introduction</i>	36
Réactifs et produits utilisées.....	40
<u>I</u> Synthèse et caractérisation physico-chimiques d'oligomère Calix(4) rênes.....	41
Mode opératoire.....	41
Eu milieu basique.....	41
En milieu acide.....	53
III Etude cinétique de la polymérisation.....	62
Influence de rapport molaire sur le rendement.....	62
Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur utilisé.....	63
<u>IV</u> Activité antibactérienne d'oligomère <i>p-AHBA Cyclique</i>	64

Introduction générale

La science des molécules géantes peut satisfaire le principe de la physicochimie épris de mécanisme réactionnel et de structure ; considérant la chimie macromoléculaire est l'un des chapitres les plus passionnants de la chimie. 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 innombrable : matière plastique, fibre textiles, élastomère, colles et adhésif, 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, 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 nouvelles¹

Ce mémoire sera présenté sous forme de deux parties principales une partie bibliographique et autre expérimentale :

- Dans la première partie nous présentons deux chapitres le premier contient des généralités sur les polymères, leurs propriétés et les réactions de polymérisations dans le deuxième nous spécifions en particulier les calixarène, par leur définition, historique, nomenclature, propriétés et leurs synthèses.

¹P.L Nayaka and S.Lanka Laboratory of polymer and fiber department of chemistry Ravenshaw College.(2019)

Introduction générale

- La deuxième partie est dévissée en deux chapitres principaux ; le premier représente les méthodes d'analyse ainsi que les propriétés des monomères et le catalyseur homogène utilisés ; le deuxième engendre la partie de synthèse, caractérisation, discussions des résultats ; étude de l'activité antibactérienne et ce manuscrit se clôture par une conclusion.

I/ Généralité sur les polymères

HISTORIQUE

La chimie moderne a donné naissance à l'industrie des matériaux organiques de synthèse. Pendant les années qui ont précédé la seconde Guerre mondiale¹, l'impact industriel et économique des polymères de synthèse est resté très limité. Il a fallu attendre 1945 pour que soit franchi le cap d'une production annuelle d'un million de tonnes.

Depuis cette période, le développement 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 cinq ans.

Les polymères sont presque entièrement des produits de la pétrochimie. Il est longtemps considéré comme des substances curieuses en particulier par les chimistes du XIX^e siècle. Dans la plupart des cas, les polymères sont difficiles à identifier car ils ne possèdent pas, comme les composés de faible masse moléculaire, un point de fusion et une masse moléculaire bien définie.

Les principaux polymères (PVC, polystyrène, polyéthylène, Caoutchouc, etc.) ont été découverts avant 1940. Dans ce cadre, il faut mentionner le travail de pionnier de CAROTHERS dans le domaine des polycondensats. Ces recherches ont notamment abouti en 1938 à la découverte du polyamide 6-6 (nylon) qui a été commercialisé au début de l'année 1940. Par exemple, en 1999, la consommation mondiale de matériaux polymères a surpassé celle des métaux, avec près de 450 millions de tonnes.²

INTRODUCTION

Les polymères sont des substances constituées dont la taille est plus grande que celle de la majorité des espèces moléculaires ; ils existent dans la nature ou peuvent être

¹ Jean Pierre Mercier, Ernest Maréchal; Chimie des polymères : synthèses, réaction, dégradation ; 1^{er} Édition 1993

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

synthétisés, ils sont aujourd'hui devenus incontournables dans de nombreuses applications à cause de ;

- a. Leur facilité de mise en œuvre pour obtenir des produits fins
- b. Leur faible coût
- c. Leurs propriétés thermiques, mécaniques, électriques

Polymères biodégradables ou issus de la biomasse sont de plus en plus utilisés pour certaines applications.

La valorisation des polymères synthétiques usagés par leur incinération ou leur recyclage constitue également une des actions entreprises en vue de répondre à des préoccupations environnementales

Les applications des polymères sont nombreuses ; l'agroalimentaire, les emballages, la santé, l'automobile, l'aérospatial, le bâtiment...³.

Définitions :

Monomère : molécule dont l'assemblage covalent répété un grand nombre de fois forme une macromoléculaire

Macromoléculaire

e : molécule de masse molaire élevée constituée par l'enchaînement covalent d'un grand nombre d'un seul ou de plusieurs types de monomères (ou motifs de répétition). On l'appelle aussi chaîne macromoléculaire.³

Polymère : matériau constitué par un ensemble de macromoléculaire

Le polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive (motif simple) comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes⁴. 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.⁵

³ Geneviève M.L Dumas ; Roger I. Ben _Aim ; L'indispensable en polymère ; 1 édition 2008 , Page 8_13

⁴ J.P. Mercier, E. Maréchal, Traité des matériaux, Chimie des polymères : Synthèse, Réactions, Dégradation. Diffusion Lavoisier Tec&Doc. 1992.

⁵ Michel Fontille ; Yves Gnanou ; Chimie et physico-chimie des polymères, 1^{er} Edition, 2002 page 4.

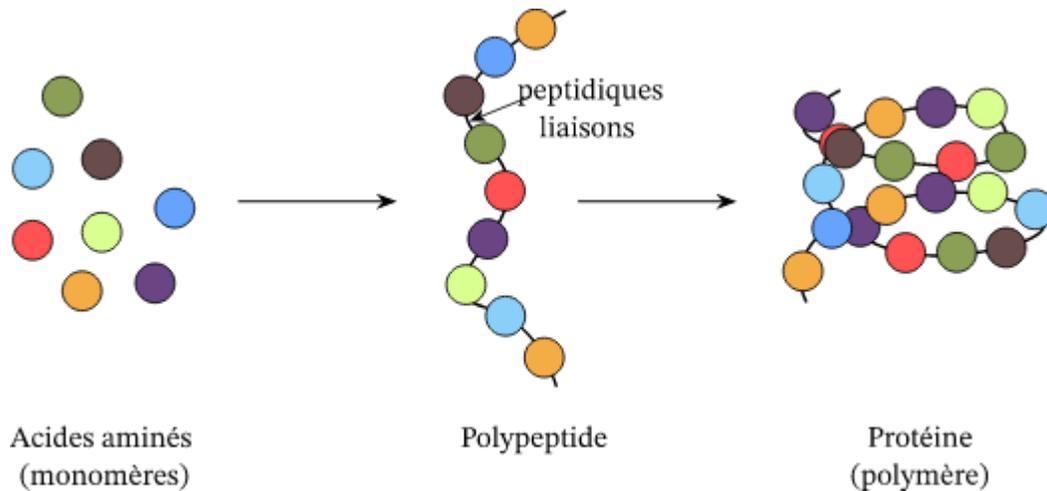


Figure I.1 : Un diagramme montrant comment les monomères d'acides aminés se combinent pour former un polymère protéique.⁶

Classification :³

Le classement des polymères peuvent être de la manière suivante :

4.1 Les éléments du squelette macromoléculaire :

Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique composée de longues séquences de molécules appelées monomères composées principalement de carbone et d'hydrogène liées chaque une aux autres par des liaisons primaires le plus souvent covalentes⁷

- **4.1.1 Les polymères organiques** obtenus à partir de monomères carbonés
- **4.1.2 Les polymères inorganiques** obtenus à partir des autres monomères principalement des dérivés du silicium, de l'aluminium,.....

⁶ Anonyme : <https://encrypted-tbn0.gstatic.com>

⁷ I.Teraoka, polymère solution, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, 2002

L'origine des macromolécules³

- **4.2.1 Les polymères naturels** qui ont pour origine la matière vivante (bois, cuir, coton, soie, laine). citons la cellulose, les protéines, L'ARN et L'ADN.
- **4.2.2 Les polymères artificiels** qui résultent de la modification chimique effectuée par l'homme de macromolécules naturelles sans altération profonde de la structure du squelette.
- **4.2.3 Les polymères synthétiques** qui sont fabriqués par l'homme et qui ont actuellement une importance pratique plus grande que les précédents .ils sont synthétisés en vue d'applications variées

Les propriétés thermomécaniques

4.3.1 Les thermoplastiques⁸

Constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées passant d'un état solide à un état liquide par élévation de température.

La structure moléculaire des polymères thermoplastiques solides est soit amorphe (non organisée) (par exemple PS, PMMA et PC), soit cristalline (organisée, dans laquelle les chaînes sont alignées). Les propriétés mécaniques et thermiques sont meilleures dans le second cas. Ces deux structures peuvent exister en proportions variables, le polymère correspondant est dit semi-cristallin et caractérisé par un taux de cristallinité. La présence de cristallinité dans les matériaux capables de cristalliser (tels le PE, PP et PA) dépend énormément de leur histoire thermique et par conséquent des conditions de mise en œuvre utilisées pour fabriquer l'objet moulé⁹.

⁸ J.Richeton,S.Ahzi,L.D,A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates end temperatures polymer , 46,6035-6043,2005

⁹Anonyme : <http://www.polymere.wikibis.com/thermoplastique>.

- **4.3.2 Les thermodurcissables¹⁰**

constitués d'un réseau tridimensionnel de macromolécules réticulées entre elles, la réticulation permettant l'obtention de réseaux soit rigides (résiniforme-phénolique) soit souple (élastomère Stilon) il n'est pas une réaction réversible avec la température ; ce qui rend leur recyclage plus difficile.

Les polymères thermodurcissables deviennent solides irréversiblement, le plus fréquemment après chauffage. La transformation s'effectue avec réaction chimique (polymérisation). Ils présentent des propriétés thermomécaniques particulièrement différentes des polymères thermoplastiques ; le réseau tridimensionnel est constitué de nœuds covalents (faisant intervenir des liaisons de haute énergie) dont la rupture est par nature irréversible.

Contrairement aux matières thermoplastiques, les matières thermodurcissables ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois ; les produits finis ne pourront plus être fondus (sans dégradation) par un chauffage éventuel. Les matières thermodurcissables sont par conséquent non recyclables.

Exemples de matières thermodurcissables : celles obtenues par copolymérisation du styrène en présence d'un polyester insaturé réactif, les résines aminoplaste et époxyde, les élastomères vulcanisés, etc.

Une fois la transformation réalisée, les matériaux thermodurcissables sont typiquement rigides¹¹ et leurs propriétés mécaniques dépendent peu de la température

- **4.3.3 Selon le nombre de motifs :¹²**

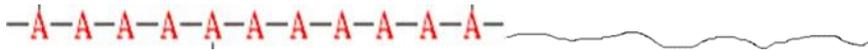
Selon ce type de classification, on trouve :

¹⁰ J.Rietsch, B.Bouette. the compression yield behaviour of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures, 1990

¹¹. Anonyme : <http://www.polymere.wikibis.com/thermoplastique>

¹² William D.Callister, Jr. science et génie des matériaux, John Wiley et sons, Inc 2006

- **Les homopolymères** : Ils sont constitués d'un seul type de monomère (ex: PS, PVC).



Homopolymère linéaire

- **Les copolymères** : Ils sont constitués de plusieurs types de monomères (ex: PET). Il existe plusieurs types de copolymères :

Copolymère alterné : deux monomères qui alternent sur la chaîne.



Copolymère statistique

Copolymère statistique (aléatoire) : deux monomères se suivent dans n'importe quel ordre, A et B se répartissent en suivant une statistique. Les copolymères désordonnés font partie de cette famille.



Copolymère statistique

Copolymère bloc (séquencé) : les monomères identiques sont groupés. Un copolymère bloc peut être considéré comme deux homopolymères réunis par leurs extrémités, Chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite pour former de longues séquences.



Copolymère bloc

Tableau I.1 : répertoire des principaux polymères et leurs domaines d'applications ¹³:

	Polymères	Usages
Polyéthylène (PE)	$\left(\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	sacs plastique , tuyaux , films , minces,...
Polypropylène (PP)	$\left(\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	Emballage alimentaire , tapis , moquette , ...
Polybutadiène (BR)	$\left(\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	Pneumatiques
Polyisoprène (NR ou IR)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \end{array} \right)_n$	Pneumatique
Poly(chlorure de vinyle) (PVC)	$\left(\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \quad \quad \text{Cl} \end{array} \right)_n$	Bouteilles , câbles , tuyaux , cartes à puce , ...
Polystyrène (PS)	$\left(\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \quad \quad \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$	Emballage alimentaire matériaux isolants
Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	Baignoire , feux arrières de véhicules , vitrages
Poly(hexaméthylène Adipamide)(Nylon 6,6)	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{HN}-\text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{N}-\text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_6 \left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_4$	Fibres
Poly(tétraphthalate d'éthylène) (PET)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4 \end{array} \right]_{2n}$	Emballage boissons

¹³ Geneviève M.L Dumas ;Roger 1. Ben _Aim ; L'indispensable en polymère ; 1 édition 2008

2. Réaction de Polymérisation :

Est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules.

Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).¹⁴ Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation des composés macromoléculaires, on distingue deux types principaux de réaction de polymérisation; la polycondensation et la polymérisation en chaîne.¹⁵

Les réactions de polymérisation permettent notamment de transformer un mélange liquide, plus ou moins visqueux en un matériau solide dont le taux de réticulation dépend notamment de la fonctionnalité des monomères employés¹⁶

En considérant l'aspect cinétique d'une réaction de polymérisation on peut classer

Les réactions de polymérisation en deux grandes familles:

- Les réactions de polycondensation ou de polymérisation par stades
- Les réactions de polymérisation en chaînes ou d'additions.

Polymérisation en chaîne ou par polyaddition : (Chain polymérisation):¹⁷

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 (10^3 à 10^5 molécules/ seconde)¹⁸

¹⁴Auzias F., Bonnel A., Pot D. : Evolution des ciments dentaires: du ciment aux orthophosphates au ciment au ionomère de verre. *Encycl. Med. Chir. (Paris France), Odontologie*, 23065 K10, 9-1989: 14p.

¹⁵M. Medkour, *Polymères: synthèse macromoléculaire*; offices des publications universitaires (année).

¹⁶D.J. Lougnot, *Techniques d'utilisation des photons*, chap.5, collection Electra. Dopee, 85, Paris, 245, 1992

¹⁷R. Dettler. G. Froyer. *Introduction aux matériaux polymères*, Lavoisier TEC & DOC, Paris 1997 pp 48, 75.

¹⁸G. Champetier, L. Monnerie « Introduction à la chimie macromoléculaire », p 19, 75, 76, Ed Masson et Cie, 1969.

Polycondensation : (*Step Growth Polymerization*)¹⁹ :

Est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents, cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommés polycondensats qui s'effectue sur des composés polyfonctionnels. Elle conduit à la formation 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^{20,21}. La distinction entre polycondensation et polyaddition a été introduite par Wallace Hume Carothers en 1929^{22,23}

Polymérisation radicalaire:²⁴

La polymérisation radicalaire suit un mécanisme de réaction en chaîne, l'espèce active est un radical libre : elle s'applique à un grand nombre de monomères. Cette polymérisation comporte trois étapes essentielles :

L'amorçage qui conduit à la formation du premier centre actif

La propagation pendant laquelle les macromolécules croissent.

La terminaison qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes.

¹⁹ C. Decker, *Progress in Polymer Science.*, 21, 593, 1996.

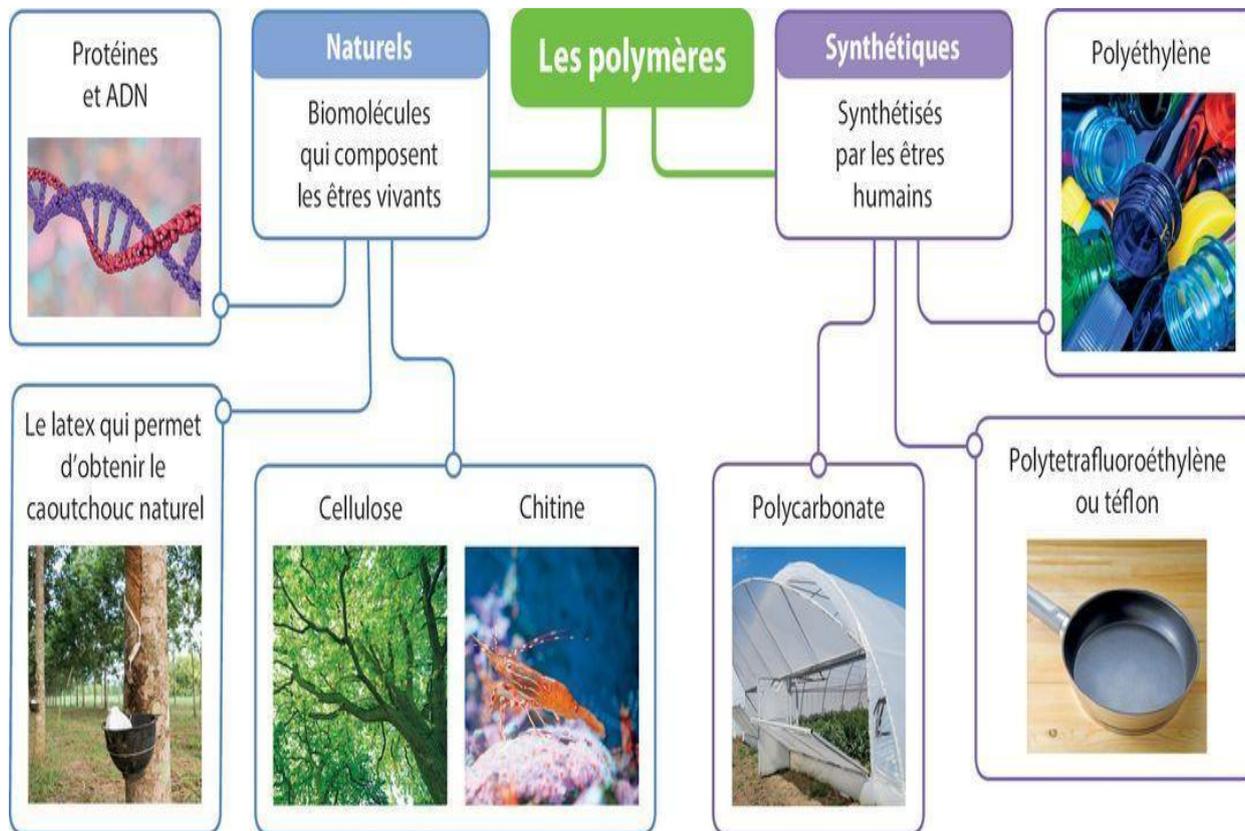
²⁰ G.B. Bachmann et Coll. *Jour Org. Chem* 1977, pp 12, 1080.

²¹ V. Potapovet, S. Tatarinchic. *Chimie organique*, édition Mir 1981, pp 16, 163-167

²² W.H. Carothers, « *Studies on Polymerization and Ring Formation* », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 51, 1929, p. 2548

²³ Paul J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953, p. 39 (ISBN 0-8014-0134-8)

²⁴ Anonym ; https://resources.manuelnumeriquemax.belin.education/03580901_pc_



© Belin Éducation/Humensis, 2020 Physique Chimie Term

© SPL/Kateryna Kon ; Shutterstock/DidiPho ; Istock/stoonn ; Istock/AVTG ; Istock/AMR Imag...

Figure I.2 : les applications du polymère²⁵

9 <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images>

III Chimie des polymères phénoliques :

Historique :

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 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 dollars²⁶

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

La première résine de phénol-formaldéhyde, a été préparée en 1906 de belge Leo Baekeland à New-York, dans une tentative de produire un gomme laque Synthétique. en 1907 R. W. Seaburg il mélange la résine obtenue à partir Baekeland à la diatomite et il a obtenu le produit qui a ensuite été commercialisé sous le nom de bakélite de bakélite Corporation, la première industrie de la résine synthétique dans le monde.²⁷

²⁶ Seymour Carraher, Charles E. ; chemistry of polymers Sixth edition Yaylor and Franci;2003

²⁷ Anonyme: <https://boowiki.info/art/matieres-plastiques/resines-phenoliques.html>

Introduction :

Les résines phénoliques comprennent une grande famille d'oligomères et les polymères, qui sont des produits différents de phénols ayant réagi avec du formaldéhyde.

²⁸ 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 importante²⁹ 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 composites³⁰.

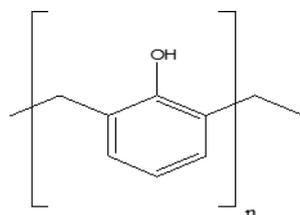


Figure I.1: Unité constitutive de répétition d'un polymère phénolique

Les résines phénoliques sont une famille de polymères obtenu par réaction entre phénol et formaldéhyde .en fonction du rapport entre deux réactifs sont divisés à leur tour en novolaques et résols .

Avec un rapport molaire inférieur à 1 et un catalyseur acide Vous obtenu le *novolaques*, polymères *thermoplastique* qui peut être fondu et remodelé pour le chauffage - car ils sont constitués de longues molécules linéaires.

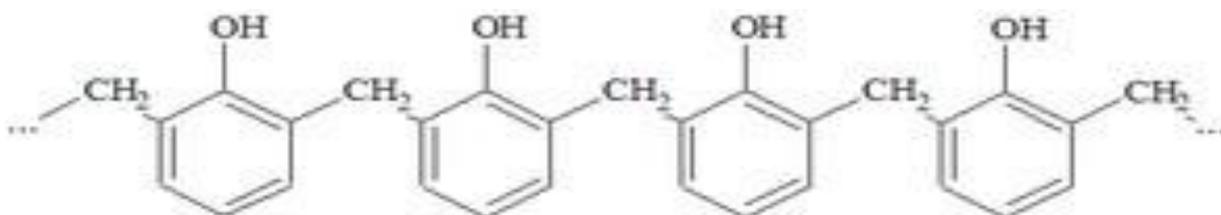


Figure I.2 : structure du Novolaque

²⁸ Andre Knop, Louis A. Pilato -Phenolic Resins Chemistry, Applications and Performance ;1985

²⁹Society of Plastic Industries Facts and Figures, SPI, Washington, DC, 1994.

³⁰journal of applied polymer science, Vol.89, 2003, 2589-2596

A près avoir continué à des cycles aromatiques des hydrogènes réactifs, les novolaques peuvent être mis à réagir davantage et convertis en polymères similaire au *résol* ; ces derniers sont obtenus avec un rapport molaire supérieur à 1 et un catalyseur basique, polymères *thermodurcissable* par la structure du réseau, semblable à celle d'une novolaque.

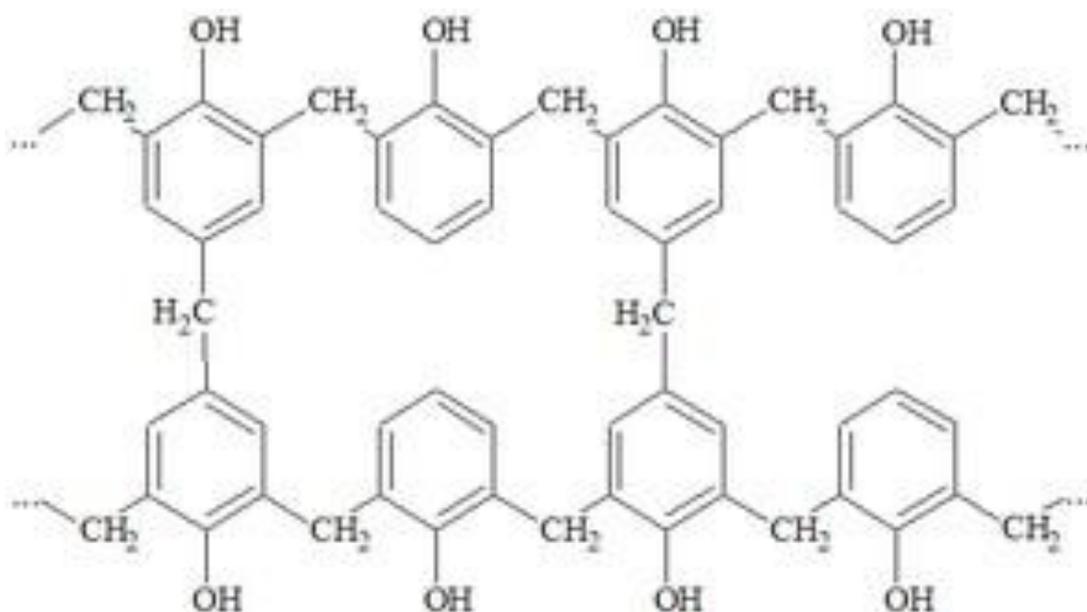


Figure I.3: structure du résols

II .3 Chimie de la synthèse phénol-formol :

La réaction phénol-formol correspond à une substitution électrophile en milieu acide comme en milieu alcalin où l'attaque sur la position para est favorisé par les solvants polaire et les conditions acide alors que l'attaque sur la position ortho est favorisé par le solvant apolaire dans le milieu alcalin^{31,32}

La synthèse des résines phénoliques nécessite la formation d'un pré polymère linéaire. Celui-ci se forme par réaction d'un groupe méthylol sur un phénol libre , ou sur un méthylolphénol. Cette réaction donne la voie de synthèse des résines novolaques, sous catalyse acide, avec un défaut de formaldéhyde et la voix des résols, sous catalyse alcaline, avec un excès de formaldéhyde³³.

³¹ J.M.G. Cowte polymers chemistry p 45 1994

³² Zvirappoport ,The chemistry of phenol,ed john wiley& son, 2003 p

³³ A. Pizzi et K. Mittal :Handbook of adhesive technology. Marcel Dekker, New York, United States, 2003.

Formation du pré polymère en milieu acide :(Novolaques)

En milieu acide la protonation du formol donne un électrophile³⁴



Figure I.4 : Protonation du formol

Trois réactivités de substitution aromatique électrophile sont disponibles sur le phénol qui donne lieu à trois types de liens entre les cycles aromatiques³⁵

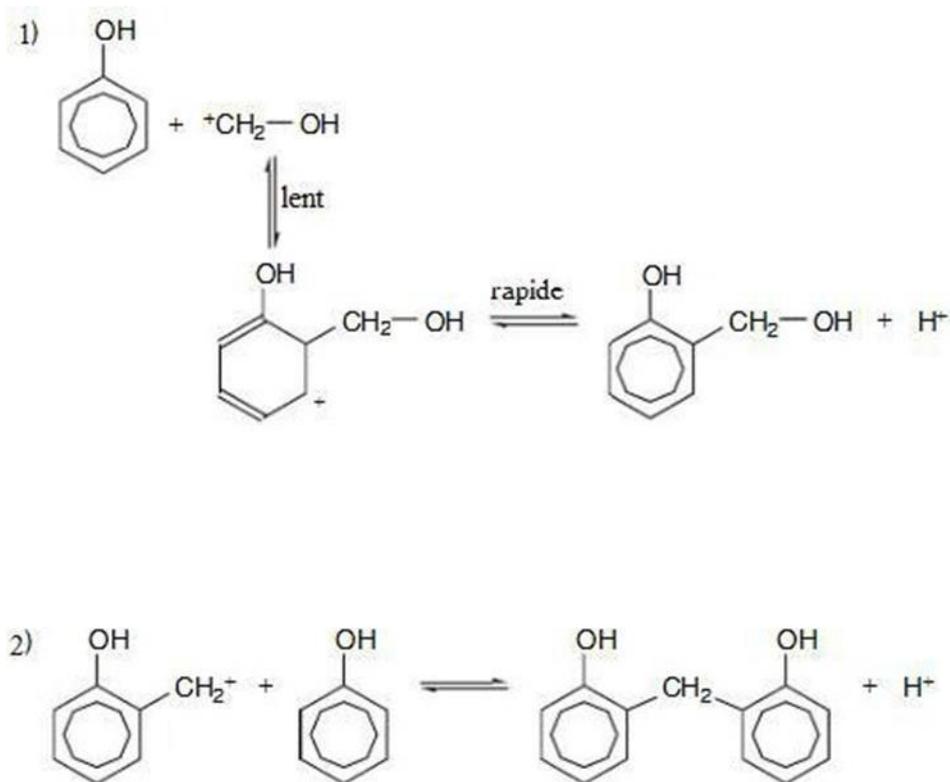


Figure I.5 :Mécanisme de la synthèse du Novolaque par substitution aromatique électrophile.

³⁴ Knop, A.; Pilato, L. A. Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985.

³⁵ A. Pizzi et K. Mittal :Handbook of adhesive technology. Marcel Dekker, New York, United States, 2003

Formation de prépolymère en milieu alcalin :

À température entre (60°C à 100°C) dans un milieu alcalin et à pH élevée, deux réactions de condensation sont possibles.³⁶

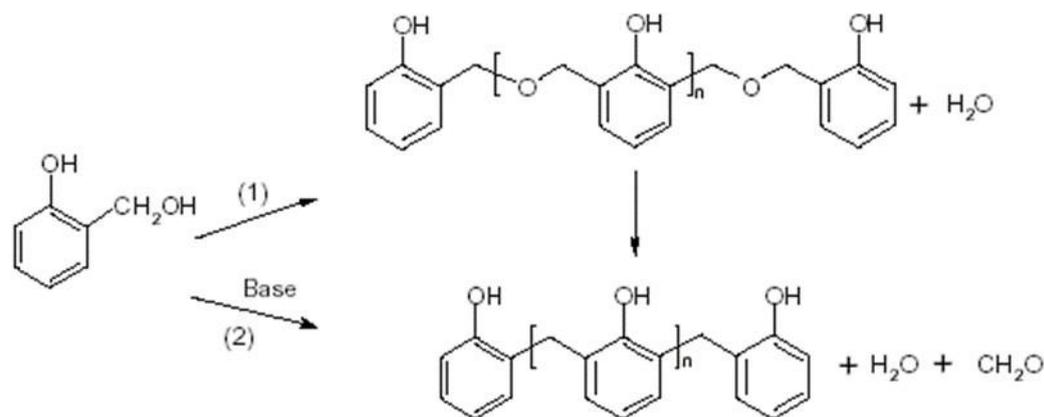


Figure I.6: Formation du résol (prépolymère)³⁷

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

la résine phénolique comprend le phénol, le crésol, le xylénol, l'éthylphénol, le propylphénol, le catéchol, la résorcine,... Ces phénols peuvent être utilisés individuellement ou en toute combinaison de deux ou plus³⁸

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

³⁶.Mark; Bakales; Overberger; Menges. Phenolic Resins. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley & Sons: New York 1988 Vol. 11.

³⁷ Synthesis of a crosslinked polymer – “phenolic resin” From Y. Bédard and B. Riedl, *Journal of Chemical Education* **67**, 977-978 1990

³⁸ Amra Tihik, Flexibilization of phenolic resin, thesedoctorat2004

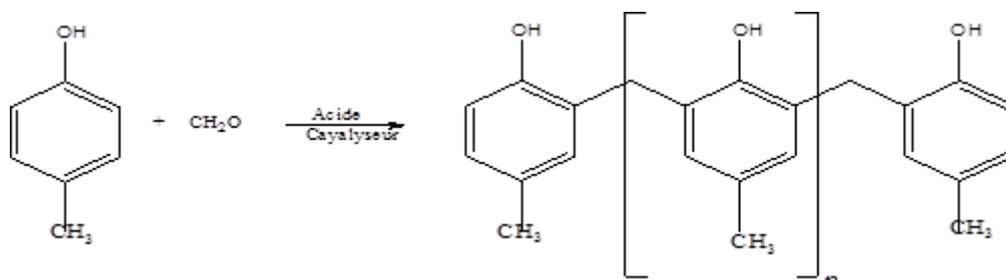
Schématisation des dérivées des polymères phénoliques linéaires ³⁹:

Figure I.7: polymère (PCF)

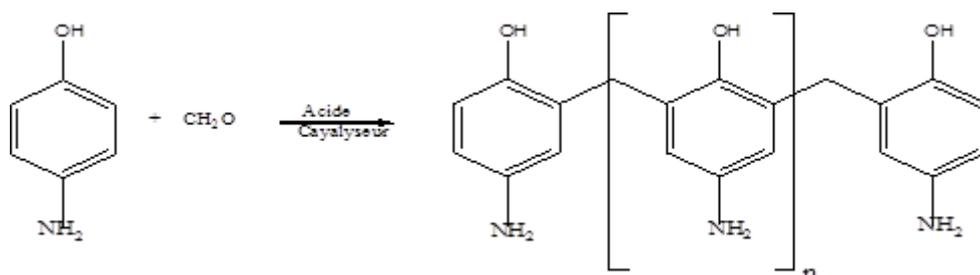


Figure I.8 : polymère p-aminophenol/formol

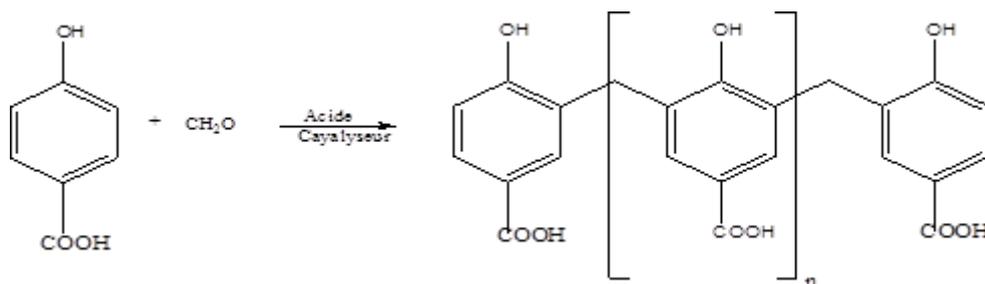


Figure I.9: polymère p-hydroxybenzoïque acide/formol

³⁹S-miloudi, synthèse et activité antibactérienne des résines phénoliques, mémoire magister ,(2004).

PROPRIÉTÉ

En général, les résines de phénol-formaldéhyde et analogues sont des produits visqueux et collant, liquide et soluble dans un alcali ou dans des solvants organiques appropriés; Ils peuvent donc être utilisés comme peintures ou adhésifs ou d'autres produits [*peu clair*] qui durcit par séchage.

Les résines de phénol-formaldéhyde peuvent également être utilisés sur un support fabriqué à partir d'un matériau de support solide, pour être ensuite granulé et moulé par moulage; les matériaux de support (i *des charges*) Sont divers; parmi eux comprennent la farine de bois (cellulose provenant de morceaux de bois tendres, tels que sapin ou peuplier), Les coquilles de farine noix de coco, coton fibres Flocons et débris nylon et rayonne, caoutchouc synthétique, graphite, mica et la diatomite.⁴⁰

II. Les polymères phénoliques cycliques :

Historique :

En 1872, Adolf von Baeyer a mélangé divers aldéhydes, dont le formaldéhyde, avec des phénols dans une solution fortement acide.⁴¹ Les goudrons résultants ont défié toute caractérisation ; mais représentaient les produits typiques d'une polymérisation phénol/formaldéhyde. Leo Baekeland a découvert que ces goudrons pouvaient être durcis en une substance cassante qu'il a commercialisée sous le nom de " bakélite ". Ce polymère a été le premier plastique synthétique commercial.

Le succès de la bakélite a stimulé des recherches scientifiques sur la chimie de la réaction phénol/formaldéhyde. Un résultat a été la découverte faite en 1942 par Alois Zinke , que les p-alkylphénols et le formaldéhyde dans une solution fortement basique donnent des mélanges contenant des tétramères cycliques. Parallèlement, Joseph Niederl et HJ Vogel ont obtenu des tétramères cycliques similaires à partir de la réaction catalysée par un acide du résorcinol et d'aldéhydes tels que le benzaldéhyde. Quelques

⁴⁰ Anonyme: <https://boowiki.info/art/matieres-plastiques/resines-phenoliques.html>

⁴¹ <https://en.wikipedia.org/wiki/Calixarene>

années plus tard, John Cornforth a montré que le produit du p-tert-butylphénol et du formaldéhyde est un mélange du tétramère cyclique et d'un autre cyclomère ambigu. Son intérêt pour ces composés était dans les propriétés tuberculostatiques de leurs dérivés oxyéthylés.

Introduction :

Les macrocycles :

Les macrocycles sont souvent décrits comme des molécules et des ions contenant un cycle à douze chaînons ou plus. Des exemples classiques incluent les éthers

couronnes, les calixarènes, les porphyrines et les cyclodextrines. Les macrocycles décrivent un vaste domaine mature de la chimie⁴²

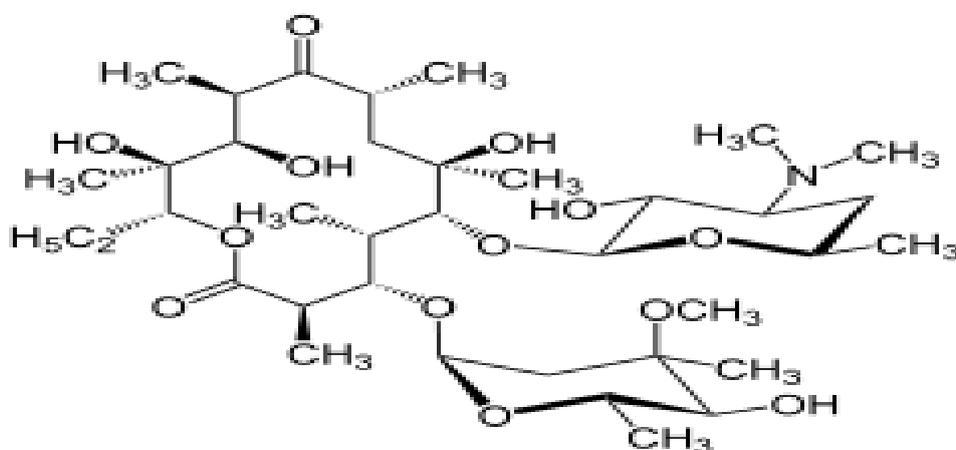


Figure I.10: un antibiotique [macrolide](#), est l'un des nombreux macrocycles naturels⁴³.

Les calixarènes :

Un calixarène est un macrocycle ou un oligomère cyclique à base de phénols liés au méthylène. Avec des cavités hydrophobes pouvant contenir des molécules ou des ions

⁴²Zhichang Liu; Siva Krishna Mohan Nallurie ; J.Fraser Stoddart (2017). "Enquêter sur la chimie macrocyclique: des éthers couronne flexibles

⁴³Hamilton-Miller, JM 1973. "Chimie et biologie des antibiotiques macrolides polyènes

plus petits, les calixarènes appartiennent à la classe des cavitands connus dans la chimie hôte-invité.⁴⁴

a) Définition IUPAC

Calixarène : Composés à l'origine macrocycliques capables de prendre une conformation en forme de panier (ou 'calix'). Ils sont formés de p-hydrocarbylphénols et de formaldéhyde. Le terme s'applique maintenant à une variété de dérivés par substitution de l'hydrocarbure cyclo{oligo[(1,3-phénylène)méthylène]}.⁴⁵

b) **Nomenclature :**

Gutsche, pour baptiser ces composés introduisit le terme calix[n]arène, dans lequel le préfixe calix, provenant du grec, signifie calice. Le suffixe arène est utilisé en raison de la présence des groupements aromatiques phénoliques reliés en position ortho pour former la structure cyclique, le nombre entre crochet indiquant quant à lui 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

« calixcrater »

⁴⁴Gutsche, C. D. Calixarènes. Cambridge : Société royale de chimie. ISBN 978-0-85186-385-6.

⁴⁵Moss, généraliste; Smith, PAS ; Tavernier, D. (1er janvier 1995). "Glossaire des noms de classe des composés organiques et des intermédiaires de réactivité basés sur la structure (Recommandations IUPAC 1995"

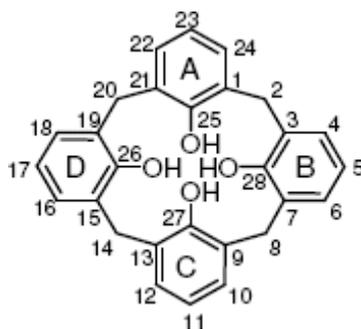


Figure I.11: l'analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec « calixcrater »⁴⁶

⁴⁶B. Dietrich *J.L. Atwood, J.E.D. Davis, D.D. MacNicol*, "Inclusion compounds" *Ed., Academic Press, London, (1984), Vol.2, 337p.*

c) Numérotation :

Le nombre de noyaux aromatiques du macrocycle est inséré entre crochets entre "calix" et "arène". La nature et la position des substituants sont données par un préfixe



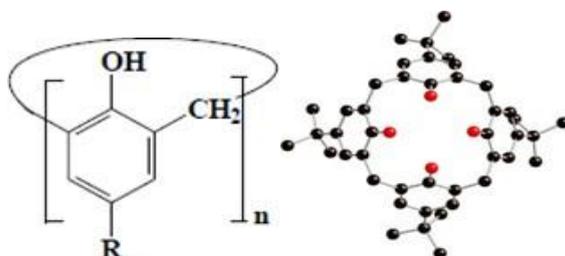
25,26,27,28 -tetrahydroxycalix[4]arène

Figure I. 12 : Numérotation du calixarène ⁴⁷

approprié. A titre d'exemple, le tétramère constitué de quatre unités *p-tert*-butylphénol est appelé couramment *p-tert*-butylcalix[4]arène ou selon la nomenclature IUPAC le 5, 11,17,23-tétra-*tert*-butylpentacyclo-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]-octacosal-1(25),3,5,7(28),9,11, 13(27),15,17,19(26)21, 23-dodécaène-25, 26, 27, 28-tétraol.²⁴ La numérotation des positions sur le *p-tert*-butylcalix[4]arène ainsi que ses différentes représentations les plus usuelles sont données dans la Figure

d) Structure⁴⁸ :

Les calixarènes sont caractérisés par une forme tridimensionnelle de panier, de tasse ou de seau. Dans les calix[4]arènes, le volume interne est d'environ 10 angströms cubes. Les calixarènes sont caractérisés par un bord supérieur large et un bord inférieur étroit et un anneau central. Avec le phénol comme matériau de départ, les 4 groupes hydroxyle sont intra-annulaires sur le bord inférieur. Dans une résorcine [4] arène, 8 groupes hydroxyle sont placés de manière extra annulaire sur le cycle supérieur. Les calixarènes existent dans différentes conformations chimiques car la rotation autour du pont méthylène n'est pas difficile.



(a) Calix[n]arène (b) Calix [4]arène

Figure I.13 : Structure générale de calix[n]arène (a), calix [4] arène (b)⁴⁹

VI. CALIXARENES HYDROSOLUBLES :

Dans la recherche de nouveaux calixarène à visées thérapeutiques, l'hydro solubilisation est une étape importante pour notre projet. Nous rappelons dans ce chapitre, les différentes voies synthétiques élaborées pour amener les calixarènes en phase aqueuse.

Le premier calixarène hydrosoluble fut synthétisé par Shinkai en 1984, il s'agissait d'un dérivé sulfoné en *para* des noyaux phénoliques. Mais la première étude des propriétés

⁴⁷Gutsche C. D., Calixarenes. Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Cambridge 1989.

⁴⁸Anonyme: <https://en.wikipedia.org/wiki/Calixarene>

⁴⁹THÈSE Mohamed Habib NOAMANE mémoire de doctort

complexantes des calixarènes en milieux aqueux fut établie par la mise au point du calix[4]arène-*tétra-p*-sulfonâtes de sodium et de son dérivé *per-O*-hexylé

Calix[4]arènes sulfonés :

La sulfonation⁵⁰ est un des premiers procédés mis en œuvre pour parvenir à la solubilisation des calixarènes. La fonctionnalisation a lieu sur la couronne supérieure du calix[4]arène.

Calix [4] arènes carboxyles :

La carboxylation est, comme la sulfonation, une voie permettant d'accéder aux calixarènes hydrosolubles, par incorporation de ce groupement tant sur la partie haute que sur la partie basse du macrocycle

Calix [4] arènes phosphonés :

A l'instar de la sulfonation ou de la carboxylation, l'introduction des fonctions phosphonées sur l'une ou l'autre des deux couronnes du calixarène conduit à des composés hydrosolubles. Toutefois, cette voie d'hydrosolubilisation reste peu exploitée. Les stratégies qui ont été développées concernent autant l'introduction des groupements phosphonés, en *para* des noyaux phénoliques (composés *p*-phosphoniques) que sur les fonctions hydroxyles aboutissant aux composés phosphoriques

Amination hydro solubilisante :

L'amination des calixarènes en couronne haute peut se faire par plusieurs voies Celle où une amine secondaire réagit sur le composé intermédiaire *p*-chlorométhylcalix[4]arène pour donner le *p*-diméthylaminométhylcalix[4]arène.

- Soit par réaction directe de Mannich⁵¹ sur le calix[4]arène en présence de formaldéhyde et d'une amine secondaire. On obtient, comme dans la première voie, le *p*-diméthylaminométhylcalix[4]arène. Ce dernier est transformé en dérivé

⁵⁰S. Shinkaï, S. Mori, T. Tsubaki, T. Sone, O. Manabe; "New water-soluble host molecules derived from calix[6]arene"

⁵¹C.D. Gutsche, M. Iqbal, K.C. Nam, K. See, I. Alam; "Conformation and complexational characteristics of calixarenes"; *Pure Appl. Chem.* **1988**, *4*, 483- 488

ammonium quaternaire par réaction avec l'iodure de méthyle. Le dérivé ammonium, par une réaction d'élimination, se transforme en quinoneméthide. Cette dernière va à son tour subir une addition nucléophile de l'ion cyanure pour donner le dérivé *p*-cyanométhylé, aisément réductible en *p*-aminoéthylcalix[4]arène, en présence de $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ dans le THF⁵²

V. Synthèse du calix [4] arène :

Les calixarènes sont généralement produits par condensation de deux composants : un composé aromatique riche en électrons⁵³, classiquement un phénol 4-substitué, et un aldéhyde, classiquement le formaldéhyde

La portée de la composante aromatique est très diversifiée. L'attribut clé est la susceptibilité à l'hydroxyalkylation. Les résorcinarènes et pyrogallolarènes apparentés sont produits à partir de résorcinol et de pyrogallol, respectivement.

L'aldéhyde le plus souvent utilisé est le formaldéhyde, tandis que les aldéhydes plus gros, comme l'acétaldéhyde, sont généralement nécessaires dans les réactions de condensation avec le résorcinol et le pyrogallol pour faciliter la formation de la conformation en vase symétrique C_{4v} . De plus, des aldéhydes substitués et certains hétérocycles (par exemple le furane) peuvent être utilisés pour conférer des groupes fonctionnels supplémentaires aux groupes pendants des résorcinarènes et des pyrogallolarènes

Les calixarènes peuvent être difficiles à synthétiser, produisant à la place des mélanges complexes d'oligomères linéaires et cycliques. Avec des matériaux de départ et des conditions de réaction finement réglés, la synthèse peut également être étonnamment efficace. Les calixarènes sont peu solubles en tant que composés parents et ont des points de fusion élevés

⁵² C.D. Gutsche, K.C. Nam; "Calixarenes. 22. Synthesis, properties, and metal complexation of aminocalixarenes"; J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 6153-6162.

⁵³ <https://en.wikipedia.org/wiki/Calixarene>

Synthèse de calixarène en milieu basic :

Les calixarènes s'obtiennent par condensation d'un phénol (éventuellement parasubstitué) sur du formaldéhyde en présence de soude NaOH. Les groupements OH activent les protons en position ortho⁵⁴, ceux ci sont alors plus réactifs et sont arrachés par la soude, les groupements méthyle CH₂ du formaldéhyde se fixent alors en position ortho et lient les phénols entre eux ; il y a création de ponts méthylénique. A ce moment de la réaction il s'est formé un oligomère linéaire. Ce sont les ions Na⁺ de la soude par effet template qui vont rapprocher les phénols par huit en attirant les groupements OH, après neutralisation par acide on obtient un calix [8] arène. Pour synthétiser des calix[4]arènes, il faut chauffer le mélange réactionnel pour couper les oligomères et interrompre l'action des ions Na⁺. L'obtention des calix [6] arène se fait aussi par effet template mais avec de la potasse KOH ; les ions K⁺ regroupent les phénols par groupe de six.

- Condensation des phénols para substitués et du formaldéhyde :

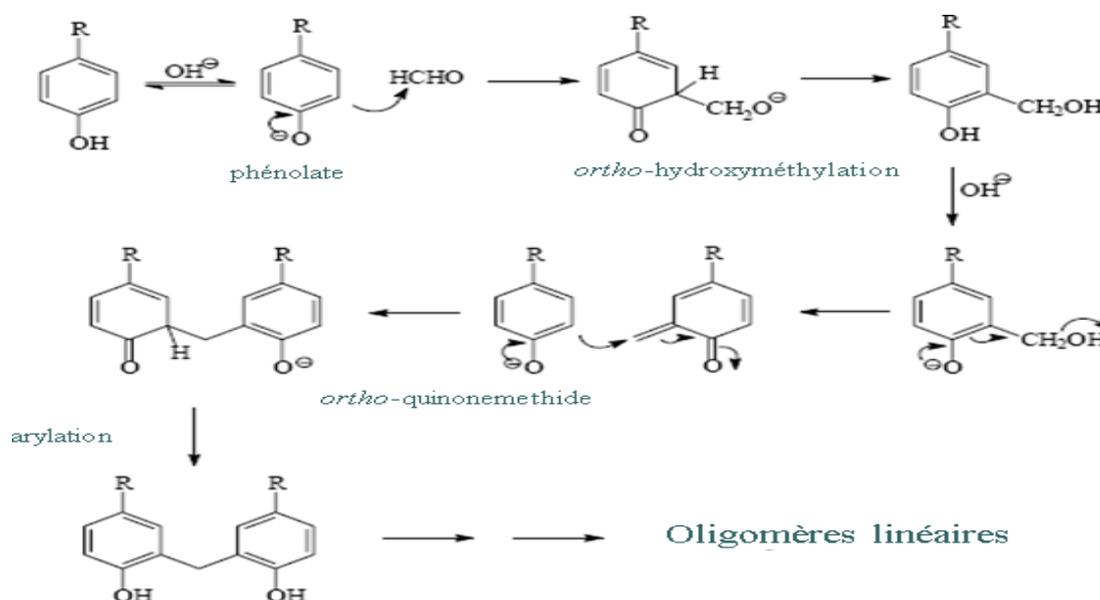
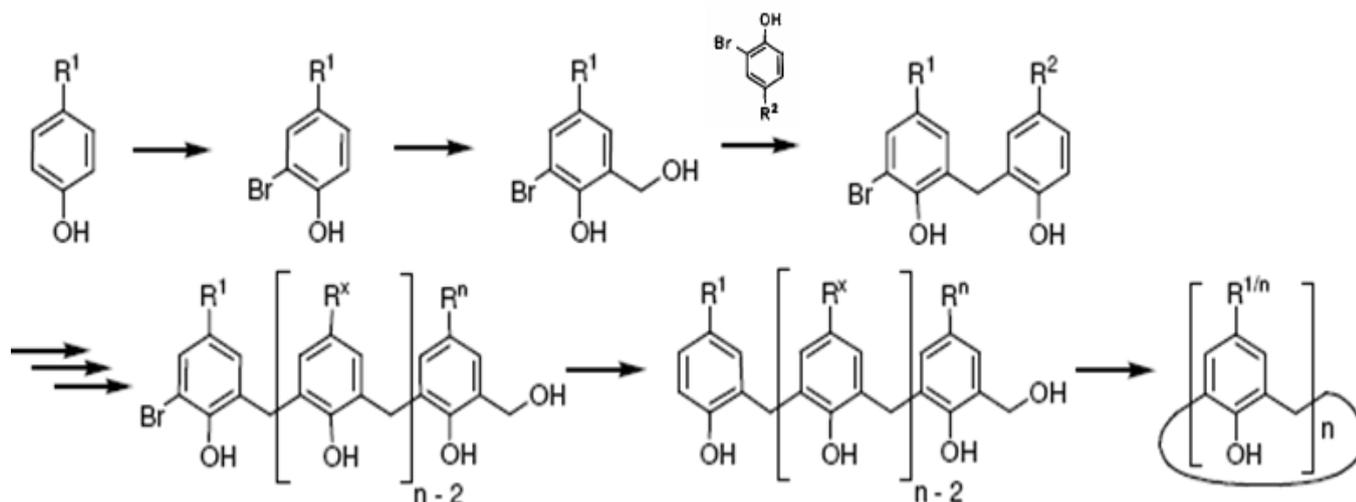


Figure I.14 : Mécanismes réactionnels de la formation de calix[n]arène dans des conditions basiques.

⁵⁴ <https://www.calixarenes/calixarenes>

Mécanisme réactionnel :

Polycondensation :⁵⁵



Polycondensation fragmenté : (synthèse du calixirene)

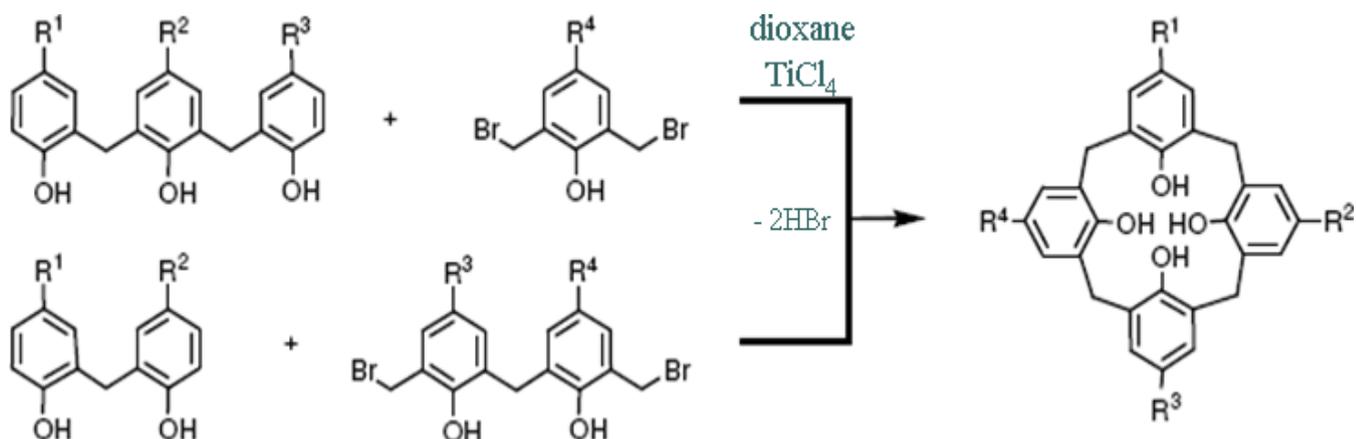


Figure I.15 : Mécanismes réactionnels de la formation de calix[n]arène ⁵⁶

⁵⁵ B. T. Hayes, R. F Hunter. J. Appl. Chem. 1958, 8: 743-748.; H. Kammerer. G Happel. F. Caesar. Makromol. Chem 1972, 162: 179-197.

⁵⁶ V Bohmer. P. Chhim. H. Kammerer, Mukromol. Chem. 1979. 180, 2503-2506.
V. Bohmer. L Merkel, U. Kunz. J Chem. Soc. Chem. Commun. 1987, 896-897.

VI. Application :

Les calixarène sont utilisés dans le domaine enzymatique de camouflage, des électrodes sélectives d'ions ou des capteurs⁵⁷, des membranes sélectives, de l'optique non-linéaire. et HPLC jusqu'à la phase stationnaire. En nanotechnologie Ils sont utilisés comme résistance négative pour la lithographie par faisceau d'électrons à haute résolutions.

Les calixarènes sont capables d'accélérer des réactions qui peuvent avoir lieu dans leur cavité en raison de l'effet de la concentration locale élevée et de stabilisation du polaire état de transition. A titre « d'exemple, un cavitants résorcine étendue arène est capable d'accélérer la vitesse de réaction par un facteur d'environ 1600 fois.

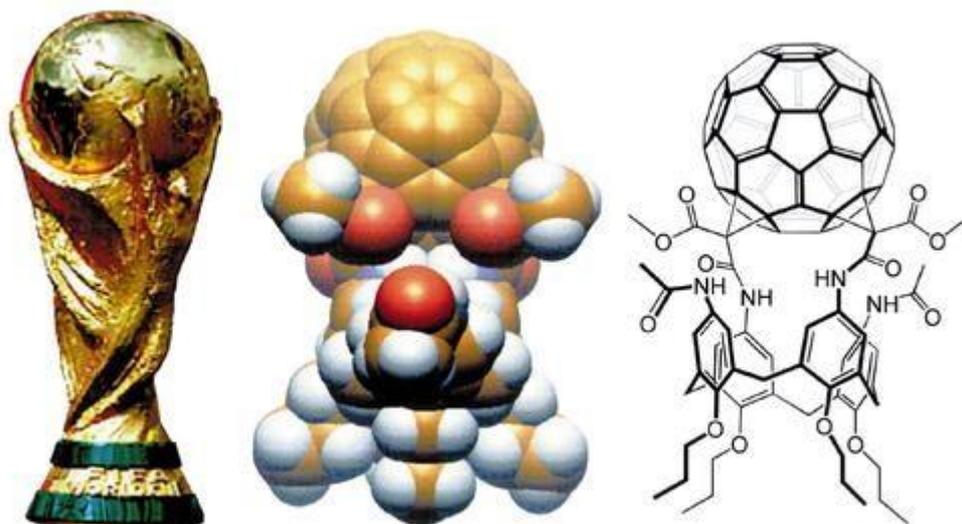
VI. 1 l'utilisation esthétique⁵⁸

Jusqu'à aujourd'hui, des molécules de calixarène ont été utilisées pour former des molécules pures à des fins esthétiques comme dans le cas de la création d'un Football Coupe du Monde la science moléculaire en hommage à nationale française vainqueur de la Coupe du Monde 1998⁵⁹. Il a été obtenu par cyclopropanation d'un double fullerène avec un calix [4] arène contenant deux substituants malonamidici sur le bord supérieur.

⁵⁷ <https://boowiki.info/art/chimie-supramoleculaire/calixarene.html#goto-12>

⁵⁸ <https://boowiki.info/art/chimie-supramoleculaire/calixarene.html#goto-12>

⁵⁹ Antonio Soi et Andreas Hirsch, *La coupe du monde moléculaire: synthèse d'un fullerène-calix [4] arène conjugué contenant deux substituants malonamide De la bordure supérieure*, en *New J. Chem.*, vol. 22, 1998, pp.



Relazione di forma tra la coppa del mondo di calcio [sinistra] e il coniugato fullerene-calix[4]arene nel modello a palle (centro) e rappresentazione schematica (destra).

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.

2. 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).

3. Choix de polymère antibactériens :

Pour acquérir une activité antibactérienne, je pense que le polymère choisit 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 Mourer⁶⁰ permet de confirmer qu'une variation de la balance hydrophile /lypophilie 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.

4. *Mode d'action des polymères antibactériens :*

L'activité antibactérienne des antibiotiques s'exercent à travers cinq modalités, en fonction des molécules⁶¹ :

- 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.

L'intérêt principal de l'analyse bactériologique est pour déterminer l'effet des résines synthétisés sur les bactéries indicatrices de contamination dans l'eau.

⁶⁰Maxime Mourer, Habilitation à Diriger les Recherches, Développement de Plateformes Calixaréniques à Propriétés Antibactériennes. Chimie organique. Université de Lorraine (Nancy), 2019.p78.

⁶¹L.M. Prescott, J. Harley; Microbiologie *Biologie* moléculaire Manuels d'enseignement Ed Bruxelles De Boeck, (2013).

C'est-à-dire l'étude de l'effet des fonctions (-OH et -COOH) des résines synthétisés vis -à-vis les bactéries. (GT. CT, E Coli, CTT. Stf)

Cette partie de travail a été réalisé au niveau de laboratoire de biologie Selon le protocole expérimental.

L'évaluation de l'activité antibactérienne de certaines résines phénoliques a été apparut 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-⁶².

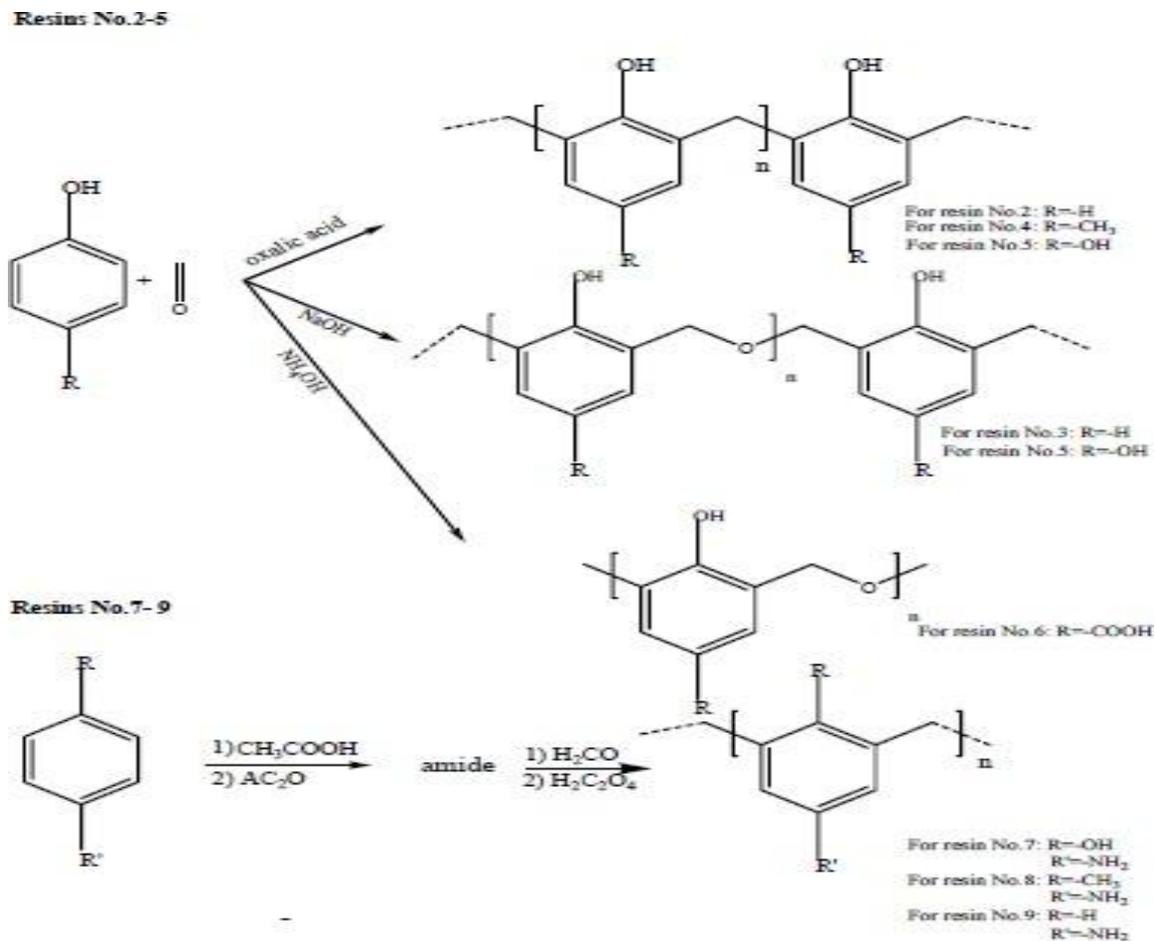


Figure II.16 : schémas réactionnel des résines de 2 à 9 .⁶³

Et leur activité antibactérienne est démontrée par la figure II.17

⁶²a.SafiaMiloudi and Messaoud Chaib; 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.Chaib and S.Miloudi ;Antibacterial Activity of Certain Phenolic Resins:Effect of -OH and - NH- Groups on *Escherichia-Coli* Bacteria;International Journal of Applied ChemistryVol.3 No.1 2007 pp. 27-46

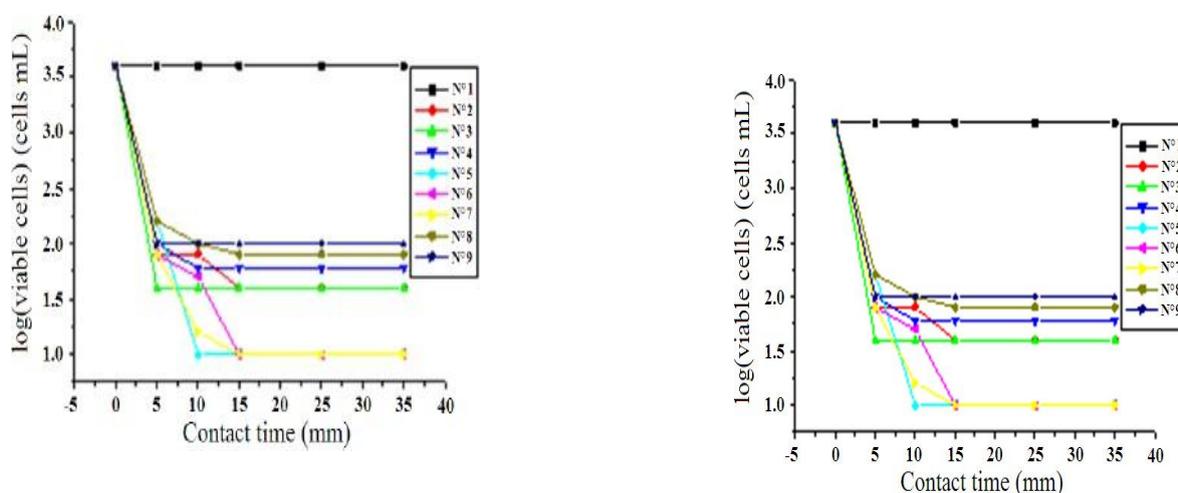


Figure II.17 : Elimination des bactéries *C. fécaux* (a) et *Streptocoque D* (b) de l'eau parles différents polymères

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)⁶³

- ❖ La mise en évidence de l'effet d'un antibiotique vis-à-vis d'une souche bactérienne est simple et macroscopique c'est pour cela que nous avons utilisé dans notre travail expérimental la méthode de Sensibilité aux agents antimicrobiens

(méthode de diffusion en milieu gélosé)

La méthode de diffusion en milieu gélosé a été standardisée par le Comité national des normes pour laboratoires cliniques (NCCLS) et elle est exécutée exactement comme l'indique le protocole dans la partie expérimental ;Elle peut prévoir avec certitude l'efficacité in vivo de l'agent antibactérien en question..

⁶³NA 763 ; ISO 62222

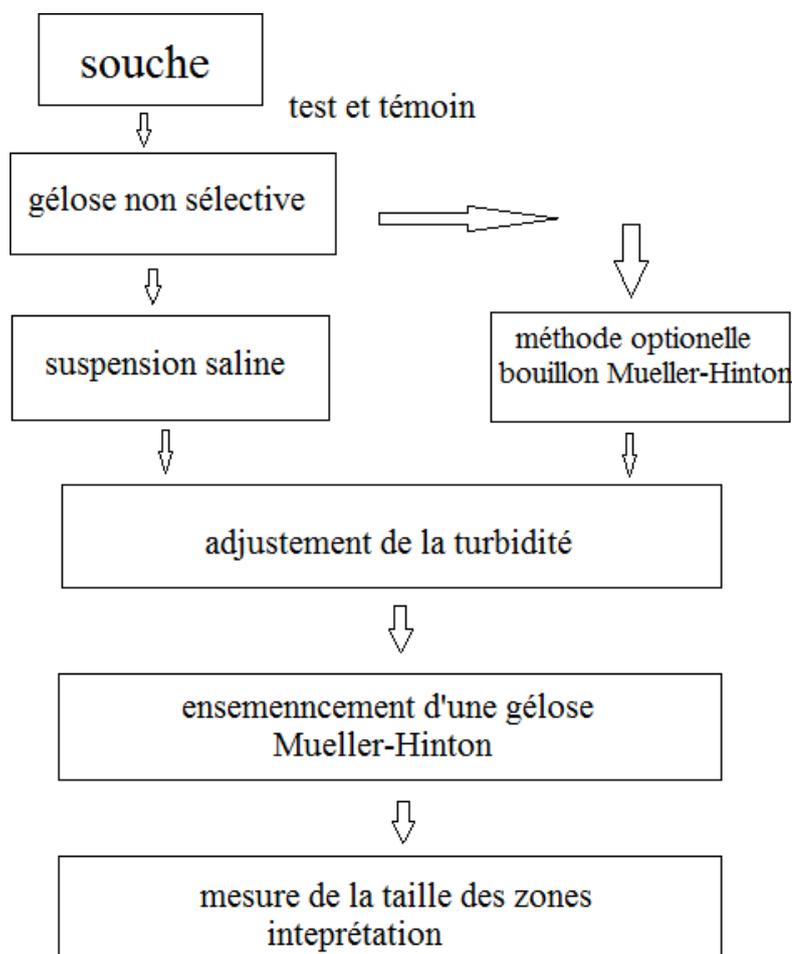


Figure II. 18: Procédure de test de la sensibilité aux antimicrobiens avec diffusion en⁶⁴ gélose par la méthode des disques

⁶⁴ <https://www.cdc.gov/cholera/pdf/fr/chapitre-9-sensibilitaux-agent-antimicrobiens-methode-de-diffusion-en-milieu-gelosé>.

Les méthodes d'analyses spectroscopiques :

- La spectroscopie RMN :

La spectroscopie RMN est une technique qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est basée sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN), utilisé également en imagerie médicale sous le nom d'IRM. ¹

Les applications les plus importantes pour la chimie organique sont la RMN du proton et du carbone 13 effectuée sur des solutions liquides. Mais la RMN est aussi applicable à tout noyau possédant un spin non nul, que ce soit dans les solutions liquides ou dans les solides. Certains gaz comme le xénon peuvent aussi être mesurés lorsqu'ils sont absorbés dans des matériaux poreux par exemple.

Contrairement à la spectroscopie RMN des solutions qui est utilisée de manière routinière dans les laboratoires académiques ou industriels, la RMN des solides reste légèrement moins abordable sans une connaissance plus approfondie du phénomène RMN.

- Spectroscopie infrarouge :

Les spectres infrarouges sont la représentation de la variation d'absorption d'énergie en fonction de la longueur d'onde due aux interactions des radiations Electromagnétiques avec des vibrations naturelles de molécules polyatomique ²

¹Anonyme; https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_RMN.

²F.page ,les nettoyeurs industriels et institutionnels ,10(05) :6_8 1996

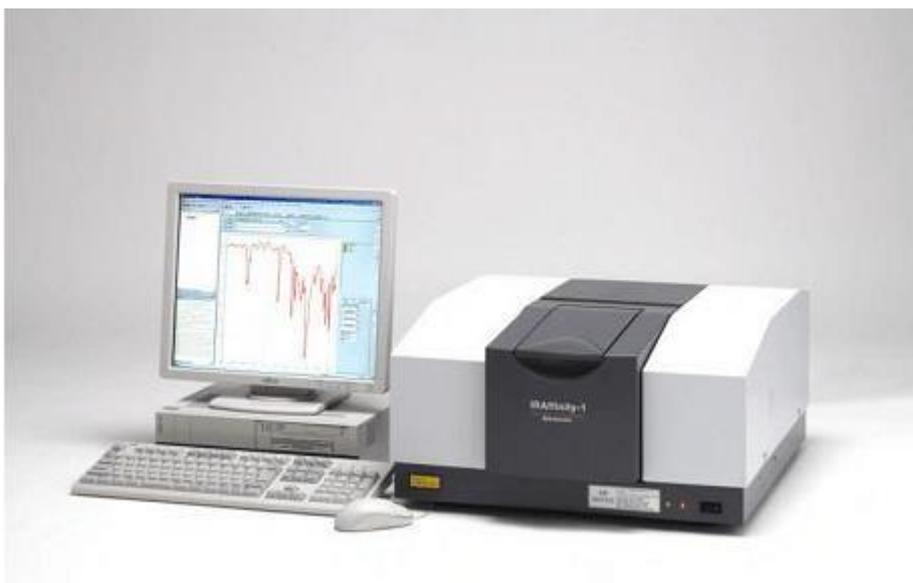


Figure II.1 : un spectromètre infrarouge ³

- Le banc kofler :

Le banc Kofler ou table chauffante de Kofler, est un appareil de mesure permettant d'estimer la température de fusion d'une matière, développé par Adelheid et Ludwig Kofler. Il s'agit d'une plaque chauffante présentant un gradient de température, sur laquelle on déplace un échantillon.

Allié à d'autres techniques, il a été encore largement utilisé au laboratoire de chimie organique. Il suffit à obtenir une détermination préliminaire de la température de fusion et ainsi identifier rapidement un composé pur parmi d'autres, vérifier le degré de pureté d'un échantillon connu, constater un mélange ou une addition intempestive ou frauduleux

³ <https://www.researchgate.net:2Image-de-lappareil-du-spectrophotometre-IR-g>

Activation de l'argile :

Dans un Erlen Meyer on ajoute 250ml de l'eau distillé à 10g d'argile broyée en la laisse sous agitation pendant 2h d'autre part on prépare une solution d'acide sulfurique à 0,25 M qu'on ajoute au mélange précédent, après on l'ajoute avec 100ml d'eau distillée, et on laisse le mélange sous agitation durant 2 jours.

Introduction :

La synthèse des calix [4] arènes peut être difficile en raison de la possibilité de former toutes sortes d'oligomères linéaires ou cycliques. De bonnes conditions opératoires sont donc indispensables pour favoriser la formation de l'oligomère cyclique.

L'objet de la présente expérience est d'étudier l'effet de la température et du rapport molaire par une réaction de polycondensation de (pHBA) et Ac dans des milieux acides tels que en présence de catalyses Homogènes (acide chlorhydrique et l'acide sulfurique) et Hétérogène (argile activée H⁺) ; et dans le milieu basique tels que NaOH et l'argile activée par le cuivre.

Monomère utilisé (para acidophénol) :

Acide hydroxy benzoïque, également connu sous le nom d'acide p-hydroxybenzoïque (pHBA) est un acide mono hydroxybenzoïque, un dérivé phénolique de l'acide benzoïque. C'est un solide blanc cristallin.

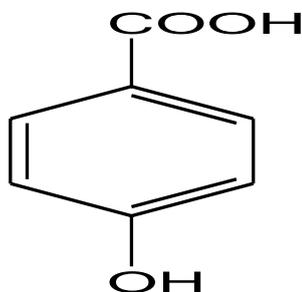


Figure II.2 : la structure moléculaire de pHBA

L'acide hydroxybenzoïque est principalement connu comme base pour la préparation de ses esters appelés parabènes, qui sont utilisés comme conservateurs dans les cosmétiques et certaines solutions ophtalmiques.

Il est isomère avec l'acide 2-hydroxybenzoïque, connu sous le nom d'acide salicylique, un précurseur de l'aspirine, et avec l'acide 3-hydroxybenzoïque.⁴

Solubilité de pHBA :

Une masse bien précise de pHBA est ajoutée dans 1ml de différents solvants donne les résultats présentés par le tableau ci-dessous

Tableau II.1 : test de solubilité de pHBA

solvant	Ac	CHCl ₃	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	CCl ₄	CH ₂ Cl ₂	DMSO	THF	eau
solubilité	S +	Ins -	S +	S +	Ins -	Ins -	Partiel	S +	Ins -

- +, S : Soluble
- -, Ins : Insoluble

⁴anonymous : https://en.wikipedia.org/wiki/4-Hydroxybenzoic_acid

Caractérisation du pHBA :

L'acide para hydroxylbenzoïque est sous forme une poudre blanche, point de fusion = 214 °C, densité $d = 1,46 \text{ g/cm}^3$, masse molaire $M = 138,122 \text{ g/mol}$, acidité (pka) = 4,54

- le spectre IR ci-dessus représente les bandes caractéristiques de notre monomère

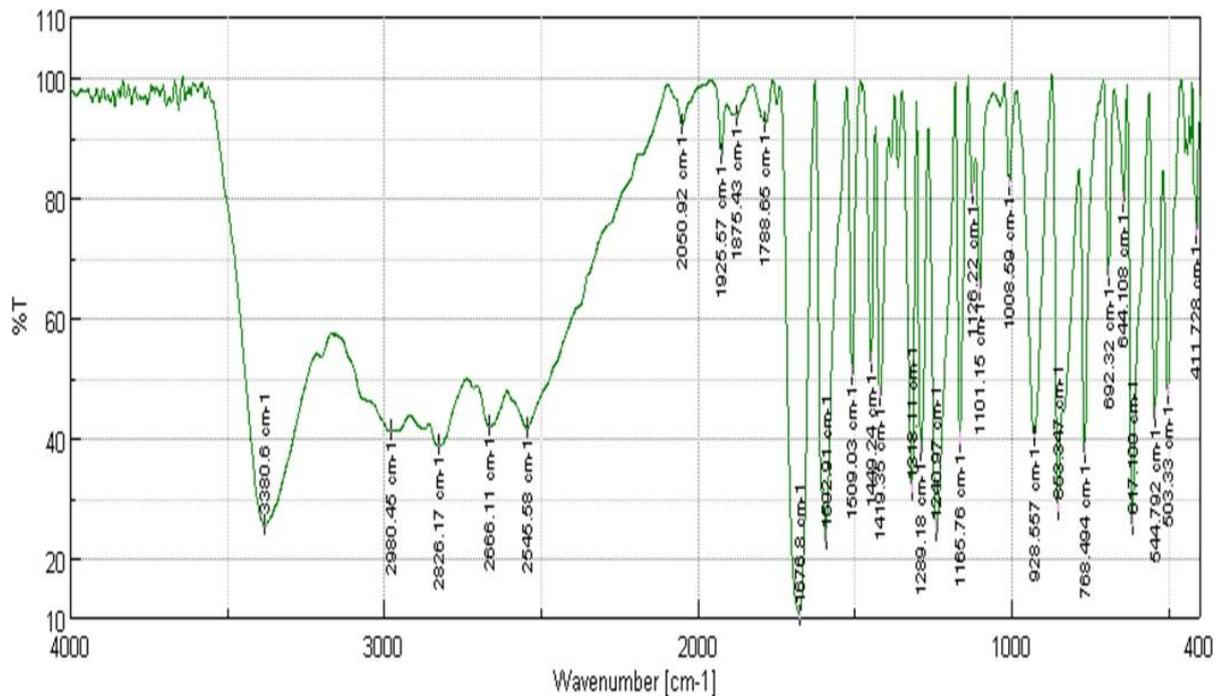


Figure II.3 : spectre IR du produit acide 4-hydroxybenzoïque

- Le « Tableau » représente les principales bandes d'absorption caractéristiques de notre monomère p-HBA et leurs attribution

Tableau II.2 : Principales bandes d'absorption caractéristiques de l'acide 4-hydroxybenzoïque

Bande d'absorption (cm-1)	Attribution
3380	Acide carboxylique de pic d'étirement
1676	Pic d'étirement C=O Acide
1602	Stretching Peak-OH Phénolique
2545.58 – 3980.45	Pics d'étirement -C-H

➤ Le spectre RMN-1H du pap indique les pics suivants :

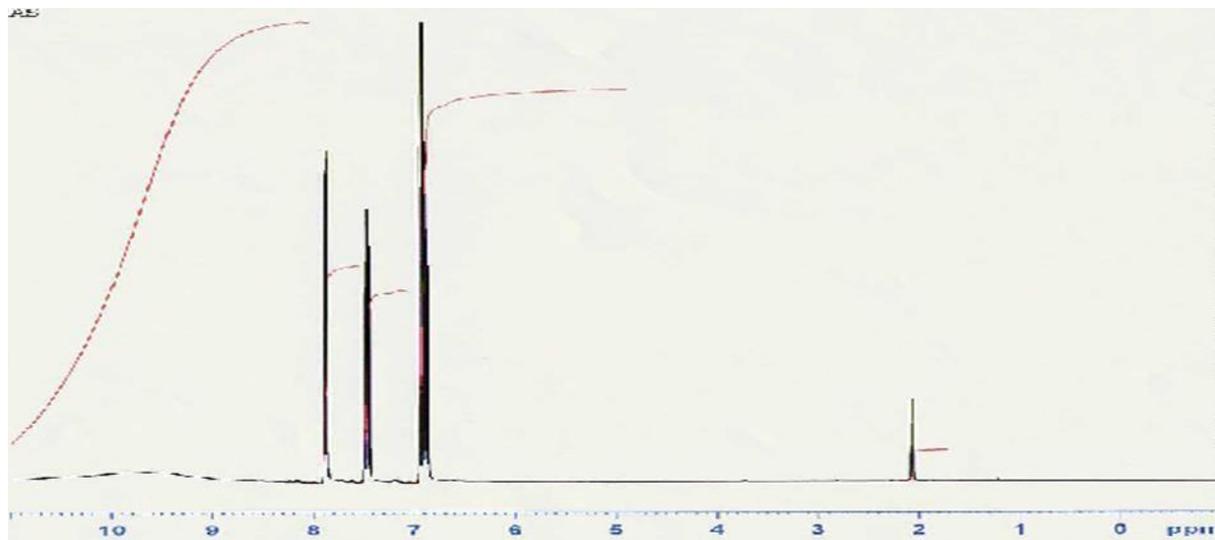


Figure II.4 : Spectre RMN-1H du produit acide 4-hydroxybenzoïque

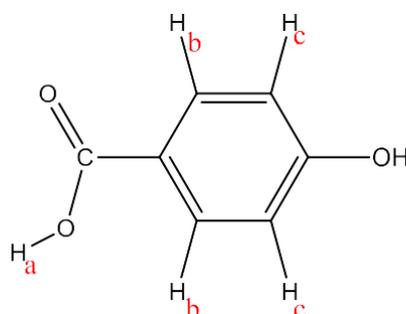


Tableau II.3 : déplacements chimiques du produit acide 4-hydroxybenzoïque

σ (Ppm)	Attribution
6.90-7.90	H _C Aromatique cyclique
8.02-10	H _B Aromatique cyclique
12	Ha de la fonction -COOH

Introduction :

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des réactifs, les appareils utilisés et aussi les protocoles expérimentaux, avec des résultats obtenus et leurs discussions.

Réactifs et produits utilisées :

Les réactifs et produits utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont récapitulés dans le tableau suivant:

Tableau II.4: les principaux produits utilisés

Produits	T _f (°C)	T _{éb} (°C)	Solubilité	ρ	Etats
CH ₂ O	-123	19	L'eau	0,8 g.cm ⁻³	Liquide
D-glucose	146 (α) 150 (β)		L'eau	1,544g.ml ⁻¹	Solide
H ₂ SO ₄	10,31	337	l'eau et éthanol	1,830g.m ⁻³	Liquide
HCl 33_38%	-30	40	l'eau	1,19g.cm ⁻³	Liquide
THF	-108,4	66	l'eau	0,89g.cm ⁻³	Liquide
DMSO	18.5	190,85	solvants organiques	1,1g.cm ⁻³	Liquide
Chloroforme	-63.5	61.2	l'eau	1,489g.cm ⁻³	Liquide
Acétone	-94,6	56,05	eau, éthanol et le chloroforme	0,79g.cm ⁻³	Liquide
Méthanol	-98	65	l'eau et dans l'acétone	0,791g.cm ⁻³	Liquide

Tableau II 5 : les principaux matériels utilisés :

Matériels utilisés
Agitation (magnétique et chauffage), Ampoule à brome, Becher Ballons (tricol 250ml), Bain marie, Barreaux magnétiques Balance ; Cristalliseur, Dean Stark, Entonnoir, Erlen Meyer Pince, Papier filtre, Pipette, Réfrigérant à reflux, Spatule
Support , Thermomètre , Verre de monte ,

I. Synthèse et caractérisation physico-chimiques d'oligomère Calix(4) rénés :

Les monomères utilisés sont : Le para acido phénol et l'acétone en présence des catalyseurs homogènes et hétérogènes acido - basique utilisant le réacteur ci-dessous

**Figure II.5 :** le montage réactionnel de la synthèse

Mode opératoire :

Eu milieu basique :

- Synthèse d'oligomère p-AHBA Cyclique en présence de NaOH:

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux et un Dean Starck, introduisant moles/l de para acide hydroxy benzylique (fluka), 3.621 moles/l d'Acétone (biochem) 36% ; La température est réglée à 110°C, avec une ampoule à coulè ajoutant une quantité de NaOH (0.535 moles/l) ensuite on augmente la température jusqu'à 140°C après ajout d'une quantité du xylène on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 03 heures. ; le polymère est récupéré, laver plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude pour éliminer les traces des produits qui n'ont pas réagit (l'acide restant) ainsi que le catalyseur, le produit brut est mis dans du chloroforme et agité avec 8ml d'HCl (1mol) pendent 30 min .la phase organique est lavé à l'eau distillé séché avec du sulfate de sodium puis filtrée et le produit restant est obtenu par précipitation avec l'acétone sous forme d'une poudre blanche.

Enfin la purification est réalisée par l'utilisation 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, on obtient une poudre blanche c'est le polymère (p-AHBA cyclique).

(Rdmt = 38,25% et $T_f =$ °C.)

Test de solubilité d'oligomère p-AHBA Cyclique en présence de NaOH

Tableau II.6: Test de solubilité d'oligomère p-AHBA Cyclique en présence de NaOH

Solvant	L'eau	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	DMSO	CCl ₄	Acétone
Solubilité	Non	Soluble	Soluble	Soluble	Non	Peu soluble

Schémas réactionnel :

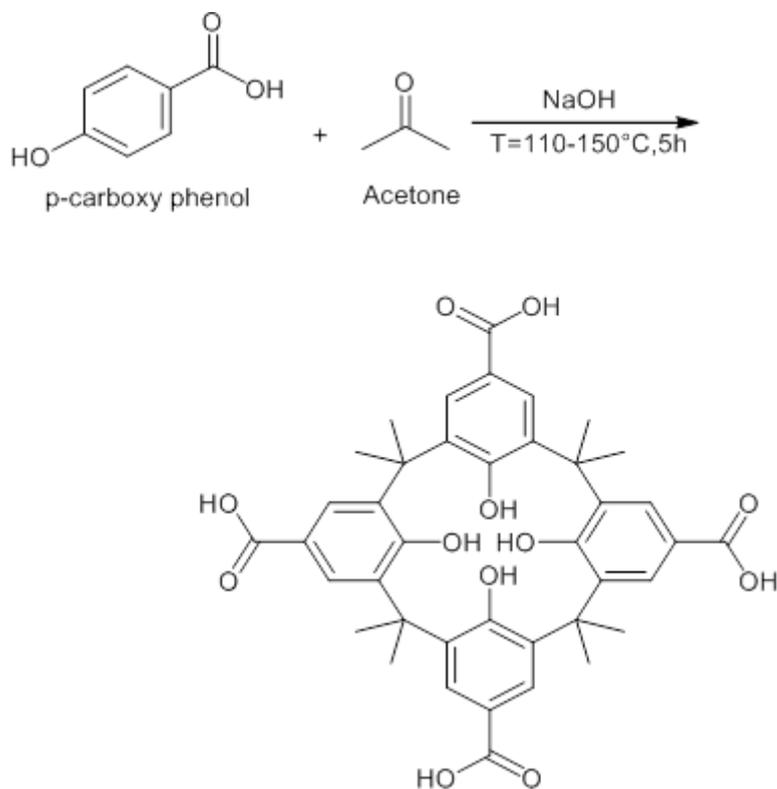
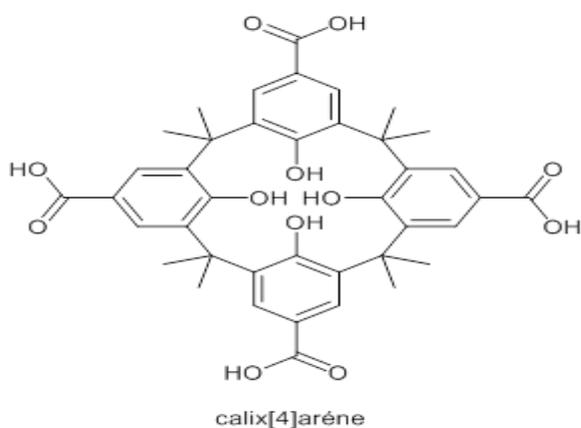
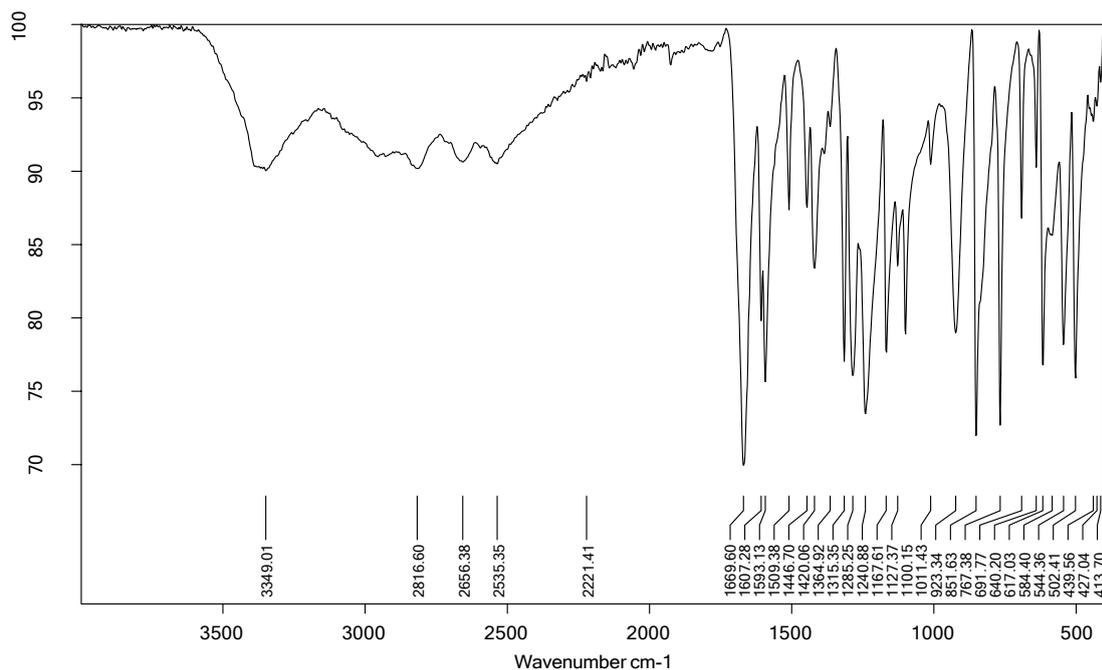


Figure II. 6: schémas réactionnel du polymère p-AHBA cyclique en présence de NaOH

Caractérisation par spectroscopie IR :

Le spectre IR de l'oligomère synthétisé est montré dans la (Figure.2) est la majorité des bandes sont résumés dans le Tableau ci-dessous :





C:\OPUS_7.2.139.1294\MEAS\IR 2.0

IR 2

FT-IR/LCF/Université Oran1

14/06/2022

Figure II.7 : spectre IR d'oligomère p-AHBA cyclique en présence de NaOH.

Tableau II. 7: Principales bandes d'absorption caractéristiques d'oligomère p-AHBA cyclique en présence de NaOH.

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
(3250-3400)	Vibration d'élongation de liaison (-OH) de phénol et d'acide
2816,60	Vibration d'élongation de la liaison (C-H)
2535,35	Vibration d'élongation de la liaison (C-H) aliphatique
1688,80	Vibration d'élongation de la liaison

1167,61	(-C=C) d'aromatique Vibration de déformation C-H gauchissement de cycle
1440,18	Vibration déformation da liaison C-H de CH ₂
1030,68	Vibration déformation de liaison C-O d'alcool aromatique
765	Vibration déformation de liaison C-H aromatique tri substitue asymétrique
888,2	
600	δ de la position ortho substituée

✓ *Interprétation:*

- La bande large à 3349,01 cm⁻¹ est attribuable aux groupements de la fonction hydroxydes d'acide et du phénol
- La position de la bande d'absorption vers 2216,60cm⁻¹ qui correspond à la présence C-H aromatique
- La position de la bande d'absorption vers 2535,35 cm⁻¹ qui correspond à la présence C-H Aliphatique
- La présence de la bande d'absorption vers 1688,80cm⁻¹ qui correspond a la vibration de la liaison C=C aromatique
- La présence de la bande d'absorption 1440,18cm⁻¹ qui correspond à la présence du pont méthylénique qui confirme la formation de notre oligomère

Caractérisations par spectroscopie RMN :

A. Caractérisations par spectroscopie RMN du proton :

Figure II.8: spectre HRMN¹H des oligomères calix(4) arène (NaOH)

Les résultats de l'RMN ¹H des oligomères calix(4) arène cyclique sont montrés respectivement dans le tableau. II.8 et les spectres sont montrés dans la figure II.8

Tableau II.8: déplacement chimique H¹RMN du calix(4) arène

σ (ppm)	Attributions
1,65	-CH ₃
2,507	Ph-CH ₂
6,828	Ph-H
7,799	O-H

B. Caractérisations par spectroscopie RMN ¹³C:

Figure II.9 : spectre RMN¹³C d'oligomère calix(4) arène (NaOH)

Les résultats du déplacement chimique des différents carbones présent dans l'oligomère synthétisé en solution dans le DMSO d'après RMN ¹³C récapitulé par le tableau 5 et le spectre est montré dans la figure 5

Tableau II.9 : déplacement chimique HRMN ¹³C du calix(4)arène

σ (ppm)	Attributions
39,618 ; 40,174	-CH ₃ ; - <u>CH</u> ₂ -
115, 393	- <u>CH</u> - aromatique
123,501-131,806	= <u>C</u> -
161,748-168,446	- <u>C</u> -OH (d'acide et d'alcool)

- Synthèse d'oligomère p-AHBA Cyclique en présence d'argile activée par le cuivre :

Réalisant un montage à reflux en présence de Dean Starck à $T = 110^{\circ}\text{C}$ pendant 2^{h} ajoutant (1,33 mole) de para acido phénol et (3,62 mole) d'acétone en présence d'argile activée (3%) ; après les 20 ml de xylène ajouté sur le mélange on augmente la température à 140°C pendant 3^{h} . le précipité obtenu est filtré à froid .comme le montre la figure suivante



Figure II. 10: obtention du produit brut (d'oligomère p-AHBA Cyclique en présence d'argile activée par le cuivre)

puis lavée avec du xylène ce dernier est mis dans le chloroforme et agité avec 8ml d'HCl (1mol) pendant 30 min .



Figure II. 11 : récupération du produit pur (d'oligomère p-AHBA Cyclique en présence d'argile activée par le cuivre :

La phase organique est lavée à l'eau distillé séché avec du sulfate de sodium puis filtrée ; le produit est obtenu par précipitation avec l'acétone sous forme d'une poudre blanche.

Tableau II.10 : Test de solubilité du calixi(4)rene

Solvant	L'eau	Ethanol	Méthanol	DMSO	CCl ₄	Acétone
Solubilité	Non	Soluble	Soluble	Soluble	Non	Peu soluble

Le rendement :

$$R=77,77\%$$

Le point de fusion : °C

Schéma réactionnelle :

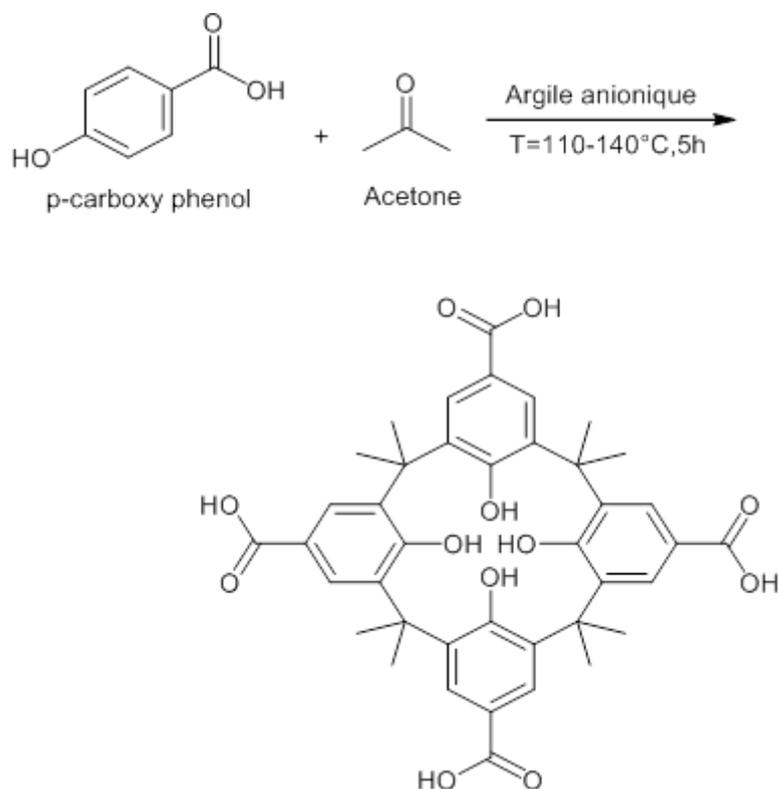


Figure II.12 : schéma réactionnel du calixi(4)rene en présence d'argille anionique

I. Caractérisation d'oligomère catalysé par l'argile activé par Cu^{+2} par spectroscopie IR

Le spectre IR dans la figure 8 montres des bandes d'absorptions caractéristiques de la résine p-AHBA activé par Cu, et leurs attributions sont représentées dans le tableau suivant :

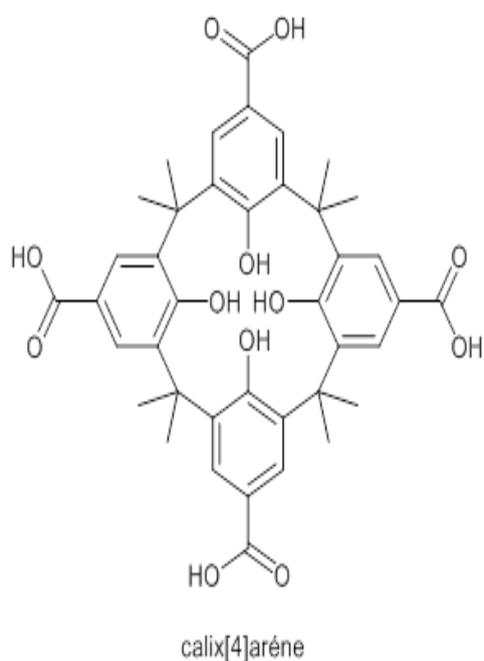


Figure II.13 : spectre IR du calix(4) arène en présence d'argile activée par le cuivre

Tableau II.11: Principales bandes d'absorption caractéristiques d'oligomèrep-AHBA Cyclique en présence d'argile activée par le cuivre

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3442,55	Vibration d'élongation de liaison (-OH) de phénol et du groupement carboxyl
2817,88	Vibration d'élongation de la liaison (C-H) aromatique
2541,23	Vibration d'élongation de la liaison (C-H) aliphatique
1650,61	Vibration d'élongation de la liaison (-C=C) d'aromatique
1172,16	Vibration de déformation C-H gauchissement de cycle
1469,72	Vibration déformation da liaison C-H de CH ₂
1030,68	Vibration déformation de liaison C-O

888,2	d'alcool aromatique Vibration déformation de liaison C-H aromatique tri substitue asymétrique
-------	---

✓ *Interprétation:*

- La bande large à $3442,55\text{cm}^{-1}$ est attribuable aux groupements de la fonction hydroxydes du phénol et de l'acide carboxylique.
- La position de la bande d'absorption vers $2817,88\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la présence C-H aromatique
- La position de la bande d'absorption vers $2541,23\text{cm}^{-1}$ qui correspond à la présence C-H Aliphatique
- La présence de la bande d'absorption vers $1650,61\text{cm}^{-1}$ qui correspond la vibration de la liaison C=C aromatique
- La présence de la bande d'absorption $1469,72\text{cm}^{-1}$ qui correspond à la présence Du pont méthylénique qui confirme la formation de notre oligomère

2. Caractérisation d'oligomère catalysé par l'argile activé par Cu par spectroscopie RMN

❖ Par spectroscopie RMN ^1H :

Figure II.14: spectre RMN¹H d'oligomère calix(4) arène

Les résultats de l'RMN ¹H des oligomères calix(4) arène cyclique sont montrés respectivement dans le tableau 8 et le spectre dans la figure9

Tableau II. 12 : déplacement chimique RMN¹H du calix(4) arène

σ (ppm)	Attributions
2.201	-CH ₃
2,265	Ph-CH ₂
6,823-6,851	Ph-H
7,525	O-H

❖ Analyse Par spectroscopie RMN ¹³C :

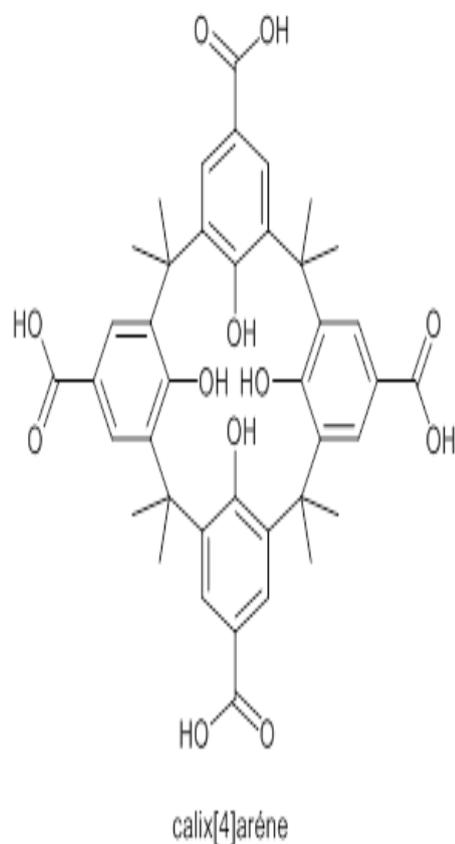


Figure II.15 : Spectre RMN¹³C des oligomères calix(4)arène

Les résultats de l'RMN¹³C des oligomères calix(4) arène cyclique sont montrés respectivement dans le tableau 9 et les spectres sont montrés dans la figure

Tableau II.13: déplacement chimique RMN¹³C du calix(4)arène

σ (ppm)	Attributions
39,897-40,174	- <u>C</u> H ₂ - - <u>C</u> H ₃
115, 393	- <u>C</u> H- aromatique
123,501-131,806	= <u>C</u> -
161,748-168,446	- <u>C</u> -OH

En milieu acide :

Synthèse d'oligomère p-AHBA Cyclique en présence de HCl :

Avec le même réacteur chimique à une température de 50 °C pendant 5h ajoutant 80% de para acido phénol et 20% d'acétone à l'aide d'une ampoule à brome en ajoute goutte à goutte 7 ml d'HCl concentré. Le précipité est filtré et recristallisé dans un solvant approprié.

Le rendement :

R= 39,52%

Le schéma réactionnel :

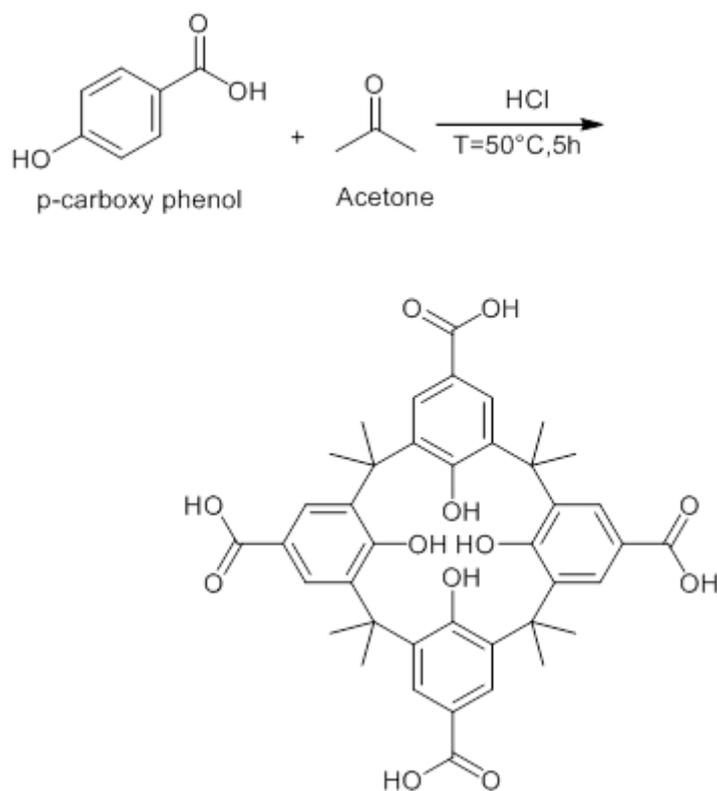


Figure II.16 : schéma réactionnel du calixi(4)rene en présence de HCl

Caractérisation par spectroscopie IR : (HCl ; 80/20)

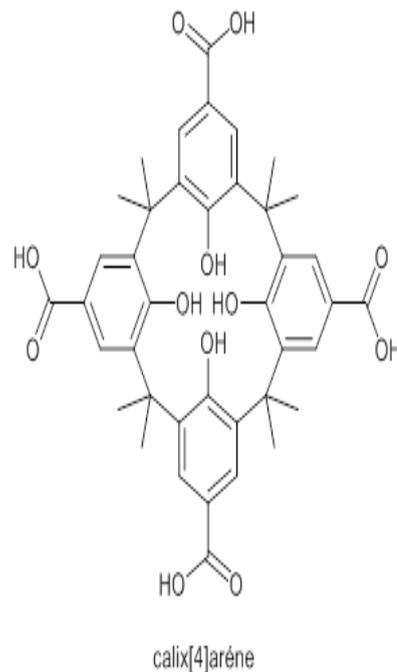


Figure II.17: spectre IR du produit calixi(4) arène (80/20%)

Tableau II.14 : Principales bandes d'absorption caractéristiques du calix(4) arène (80/20%)

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3241,92 _3345,15	Vibration d'élongation de liaison (-OH) de phénol et d'acide carboxylique
2850	Vibration d'élongation de la liaison (C-H) aromatique
1600	Vibration d'élongation de la liaison (-C=C) d'aromatique
1440,18	Vibration déformation da liaison CH ₂
1030,68	Vibration déformation de liaison C-O d'alcool aromatique
888,2	Vibration déformation de liaison C-H aromatique tri substitue asymétrique

Caractérisation par spectroscopie IR : (HCl ; 50 /50)

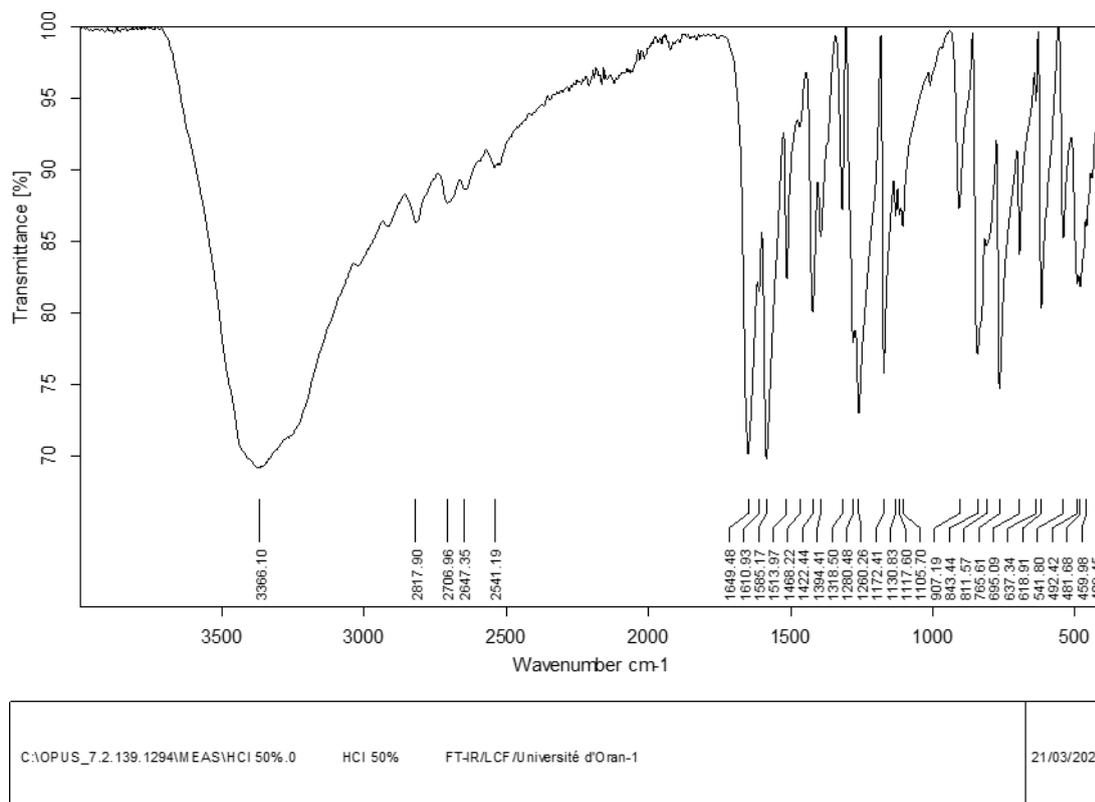


Figure II.18 : spectre IR du produit calix(4)arène (50/50%)

- Le « Tableau » représente les principales bandes d'absorption caractéristiques de notre produit calix(4)arène et leurs attributions

Tableau II.15 : Principales bandes d'absorption caractéristiques du calix(4)arène (50/50%)

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3366,10	Vibration d'élongation de liaison (-OH) de phénol
2817,90	Vibration d'élongation de la liaison (C-H) aromatique
2647,35	Vibration d'élongation de la liaison (C-H) aliphatique
	Vibration d'élongation de liaison C=C

1649,48	aromatique Vibration de déformation de liaison CH ₂
1498,25	Vibration de déformation C-H gauchissement de cycle
1141,60	Vibration déformation de liaison C-H aromatique tri substitue asymétrique
832,82	

✓ *Interprétation:*

- La bande large à (3345,15_ 3366,10) 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 cm⁻¹ qui correspond la vibration de la liaison C=C aromatique
- La présence de la bande d'absorption 1498,25 cm⁻¹ qui correspond à la présence Du pont méthylénique qui confirme la formation de notre oligomère

Synthèse d'oligomère p-AHBA Cyclique en présence de H₂SO₄:

Avec le même montage à T=50 °C et un temps de 5h ; 60% de para acidophénol et 40% d'acétone sont mélangé jusqu'à dissolution total des réactifs ensuite a l'aide d'une ampoule à brome on verse goutte à goutte un volume de H₂SO₄ concentré pendant un quart d'heure .nous aurons une solution visqueuse (gèle de couleur marron foncé)

Le rendement :

R=70,89%

Le point de fusion : °C

Le schéma réactionnel :

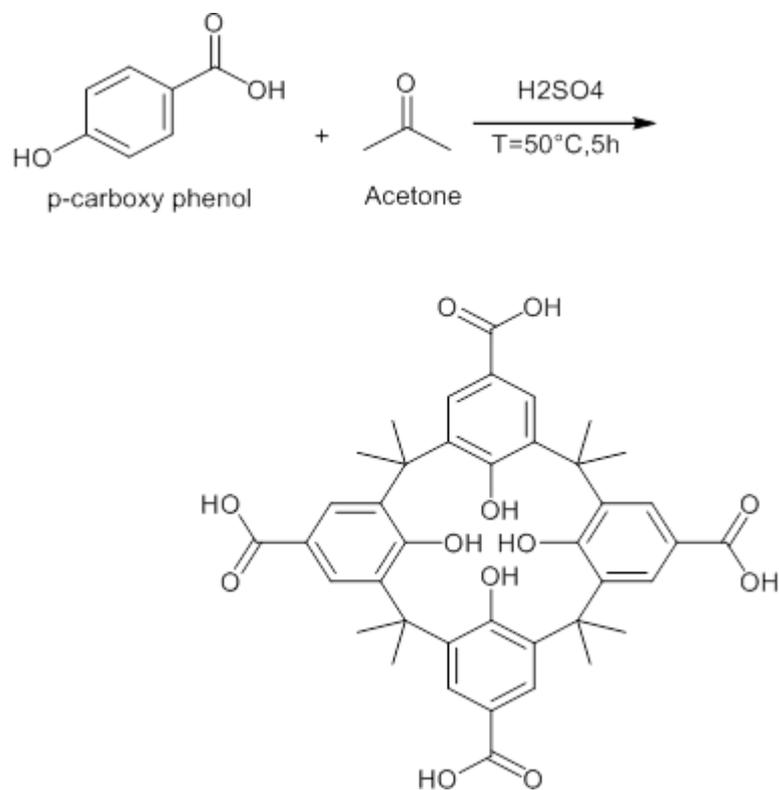
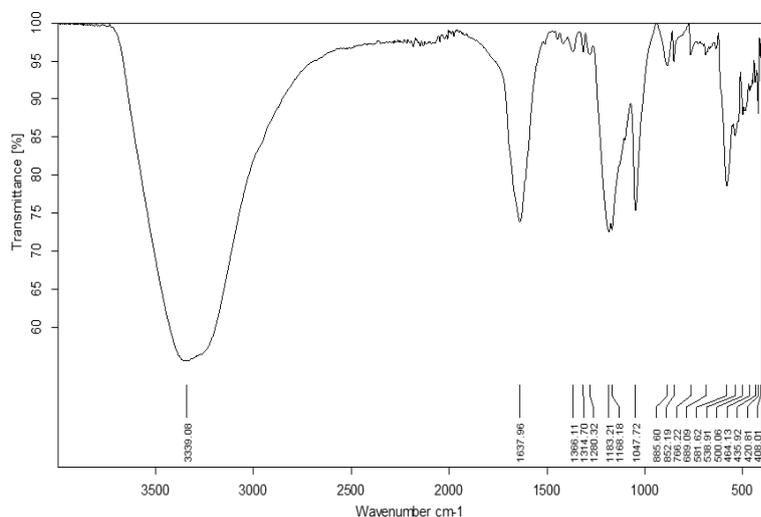


Figure II.19: schéma réactionnelle du calixi(4)rene en présence de H_2SO_4

Caractérisation par spectroscopie IR : (H₂SO₄)

C:\10PUS_7.2.139.1294IM EASIP.2SO4 70%30%50°C.0	P2SO4 70%30%50°C	FT-IR/ICF/Université d'Oran-1	21/03/2022
---	------------------	-------------------------------	------------

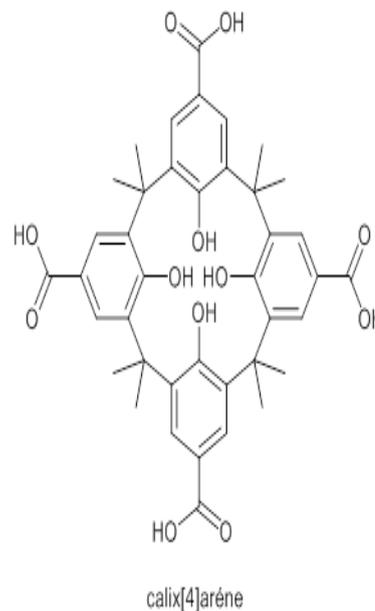


Figure II.20:spectre IR du produit calixi(4)rène(70/30%)

- Le « Tableau » représente les principales bandes d'absorption caractéristiques de notre produit calix(4) arène leurs attributions

Tableau II.15 Principales bandes d'absorption caractéristiques du calix(4) arène (70%)

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3339,08	Vibration d'élongation de liaison OH De phénol et OH d'acide
1637,96	Vibration d'élongation de liaison C=C Aromatique
1183,21	Vibration déformation de liaison C-O d'alcool aromatique

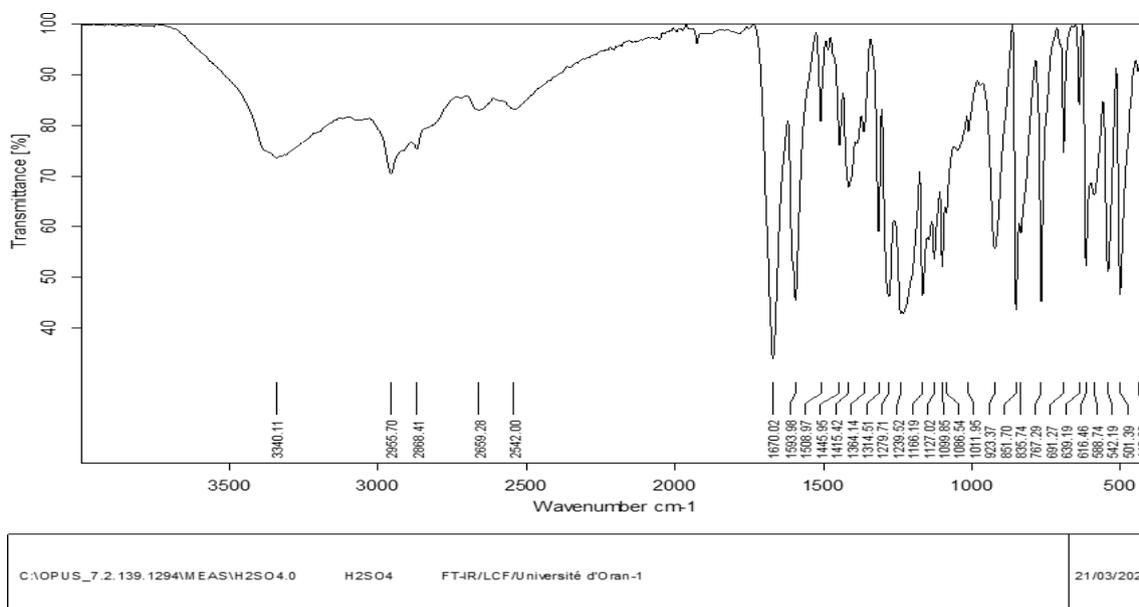
Caractérisation par spectroscopie IR : (H₂SO₄)

Figure II.21: spectre IR du produit calixi(4)rène

- Le « Tableau » représente les principales bandes d'absorption caractéristiques de notre produit calix(4)rène et leurs attributions

Tableau II.16: Principales bandes d'absorption caractéristiques du calixi(4)rène

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3340,11	Vibration d'élongation de liaison OH de phénol
2955,70	Vibration d'élongation de liaison C-H aromatique
1670,02	Vibration déformation de liaison C=C Aromatique
1135,52	Vibration déformation de liaison C-O D'alcool aromatique
851,70	

- La bande large à 3339,08 cm⁻¹ est attribuable aux groupements de la fonction hydroxydes

- La position de la bande d'absorption vers $2955,70 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la présence C-H aromatique
- La présence de la bande d'absorption vers $1670,02 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond la vibration de la liaison C=C aromatique
- La présence de la bande d'absorption vers cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison C-O d'alcool aromatique

Synthèse d'oligomère p-AHBA Cyclique en présence d'argile activée (H⁺) :

Avec la même procédure nous remplaçont le catalyseur par l'argile activé +H.

Le schéma réactionnel :

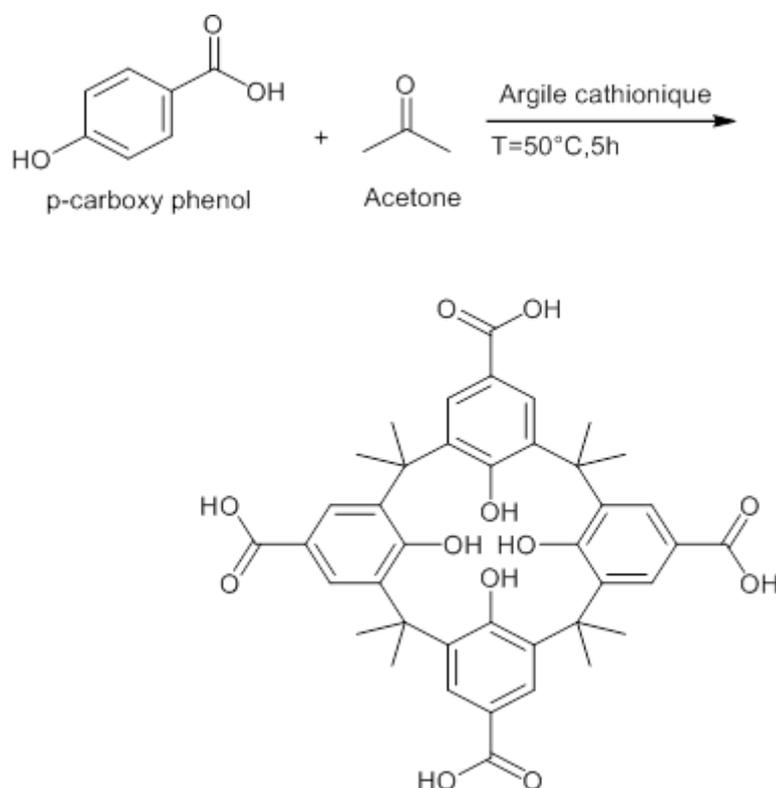
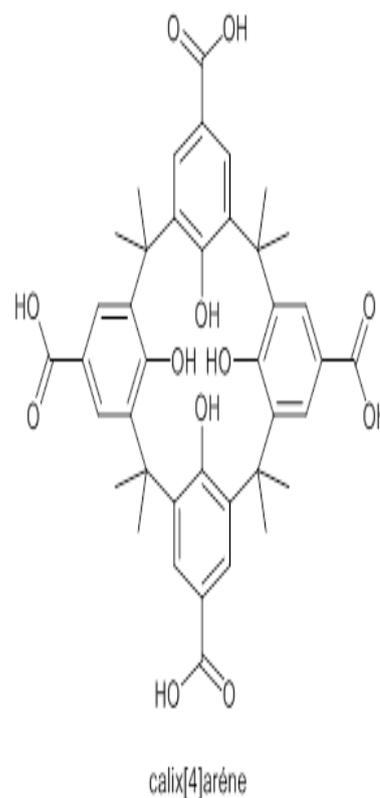
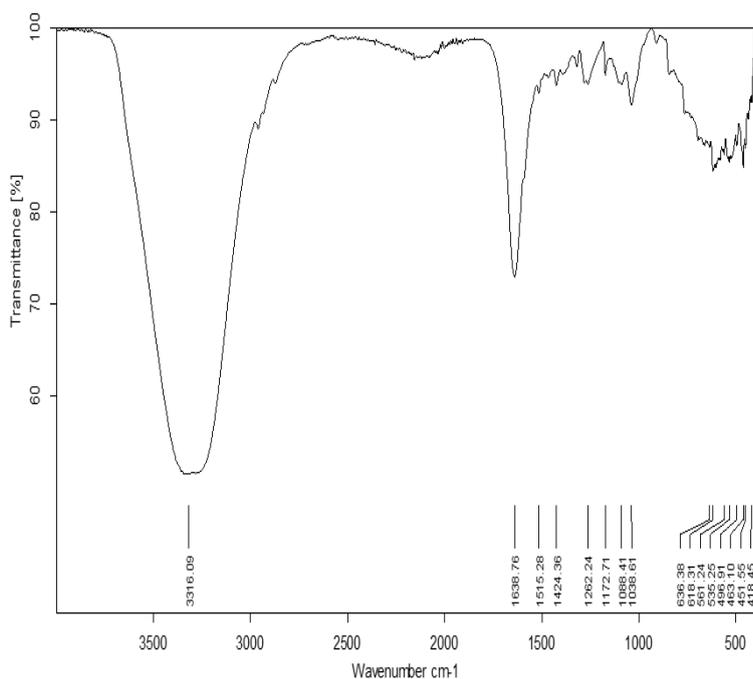


Figure II.22: schéma réactionnelle du calix(4) arène en présence de H⁺

Le rendement :

R=69,44%

Le point de fusion : °C



C:\OPUS_7.2\139.1294\MEAS\H+ 0	H+	FT-IR/LCF/Université d'Oran-1	21/03/2022
--------------------------------	----	-------------------------------	------------

Figure II.23 : spectre IR du produit calix(4)rène catalysé par l’argile activé(H+)

- Le « Tableau » représente les principales bandes d'absorption caractéristiques de notre produit calix(4) arène et leurs attribution

Tableau II.17 : Principales bandes d'absorption caractéristiques du calix(4) arène catalysé par argile activé(H+)

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3316,09	Vibration d'élongation de liaison OH de phénol
1638,76	Vibration déformation de liaison C=C Aromatique
1038,61	Vibration déformation de liaison C-O D'alcool aromatique
535,35	

- La bande large à $3316,09\text{ cm}^{-1}$ est attribuable aux groupements de la fonction hydroxydes
- La présence de la bande d'absorption vers $1638,76\text{ cm}^{-1}$ qui correspond la vibration de la liaison C=C aromatique
- La présence de la bande d'absorption vers $1038,61\text{ cm}^{-1}$ qui correspond la vibration de la liaison C-O d'alcool aromatique

III Etude cinétique de la polymérisation :

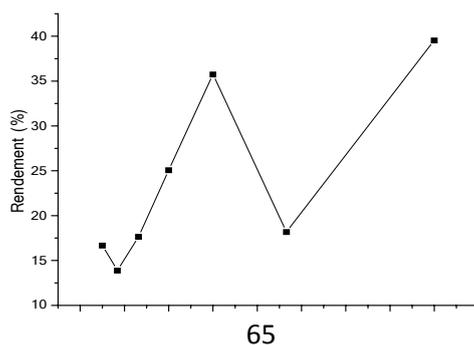
On a effectuée une série d'expériences de polymérisation pour voir l'effet des différent paramètres tel que : l'effet de temps, de température, de la quantité de catalyseur et du rapport molaire sur le rendement :

Influence de rapport molaire sur le rendement :

Tableau II.18 : Influence de rapport molaire sur le rendement de calix(4) arène (HCl) :

Exp	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
Rapport molaire	80/20	70/30	60/40	50/50
Rendement	39,52%	18,18%	35,73%	25,05%

Rapport molaire	50/50	40/60	30/70	20/80
Rendement	25,05%	17,63%	13,88%	16,66%



0,0 0,5 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 4,5
Rapport molaire

Figure II.24: variation du rendement en fonction du rapport molaire de calix(4)rêne (HCl)

Tableau II.19: Influence de rapport molaire sur le rendement de calix(4)rêne (H₂SO₄) :

Exp	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
Rapport molaire	80/20	70/30	60/40	50/50
Rendement %	59,72	40,60	70,89	60,60
Rapport molaire	50/50	40/60	30/70	20/80
Rendement%	60,60	39,58	32,64	28,37

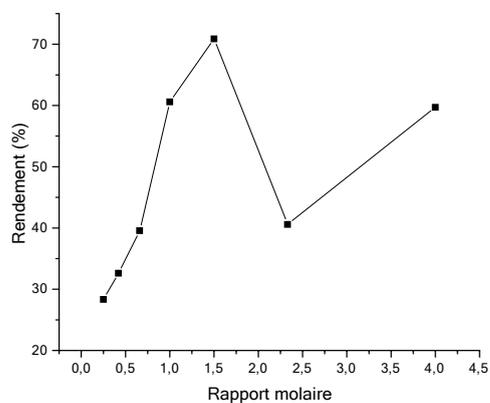


Figure II.24: variation du rendement en fonction du rapport molaire de calix(4)arêne (H₂SO₄)

Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur utilisé

Exp	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
Quantité de catalyseur % NaOH	3	7	10	12

Argile Cu				
Rendement %	69,44/77,77	71/61,23	70/60,34	69.41/60,54

IV Activité antibactérienne d'oligomère p-AHBA Cyclique

Il Existe Plusieurs méthodes pour étudier l'activité antibactérienne des matériaux, la technique choisie dans cette étude est la suivante (réalisée au niveau de laboratoire de biologie université de Saida)

La technique de la diffusion sur un milieu gélosé

L'étude de l'activité antibactérienne de notre oligomère synthétisé a été faite par la méthode de diffusion sur milieu Mueller Hinton solide. Dans ce cas, l'ensemencement sur la gélose Mueller Hinton est effectué à l'aide d'écouvillons stériles. Puis on assure le dépôt des disques d'antibiotiques (oligomère). Après une incubation de 24h à 37°C, on examine macroscopiquement l'apparition des zones d'inhibition autour du dépôt d'oligomère montré par la figure ci- dessous

- ✓ **Discutions** : selon la figure il ya apparition des zones d'inhibition (22 mm et 18 mm pour *E coli* et *Staphylococcus aureus* successivement) impliquant le caractère bactéricide de calix [4]arène vis-à- vis les bactéries pathogène étudiées

Conclusion général

Dans le but d'élaborer des nouveaux matériaux possédant des propriétés bien déterminées nous avons préparé des tétramères cycliques ;

Dans la première étape nous avons fait la synthèse de Calix[4]arène à partir de Para acido phénol et l'acétone en présence de deux catalyseurs acides (HCl, H₂SO₄) à différentes températures ; nous avons changé le catalyseur acide toxique (HCl, H₂SO₄) par un catalyseur acide écologique la Maghénite H⁺. et catalyseur basique (NaOH) nous avons changé le catalyseur basique toxique (NaOH) par un catalyseur basique écologique l'argile activée par le cuivre .

Les analyses spectroscopiques IR, RMN ¹H, RMN ¹³C utilisées dans cette synthèse mettent en accord la structure des oligomères cycliques synthétisés

Les analyses physicochimiques confirment la cyclisation prouvée par les spectres IR dont lesquels nous avons observé l'augmentation de bandes (3270-3320.1 cm⁻¹) qui correspond à la présence de fonction (OH) ; cela est confirmé par la présence d'une autre bande 1400 cm⁻¹ attribuée à la vibration de déformation de groupement méthylénique. ;

On remarque une augmentation du rendement :

- 1- quand on travaille avec le catalyseur (Maghénite H⁺) au lieu que (HCl, H₂SO₄).
 - 2- quand on travaille avec le catalyseur (l'argile activée par le cuivre) au lieu que NaOH
- ✓ L'étude de l'activité antibactérienne (apparition des zones d'inhibition (22 mm et 18 mm pour *E coli* et *Staphylococcus aureus* successivement) impliquant le caractère bactéricide de calix [4]arène vis-à-vis les bactéries pathogènes étudiées