

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De l'Enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. MOULAY TAHAR SAIDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

M^{elle} .Bettayeb Amina

M^{elle} .Saidi Mokhtaria

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie organique.

Thème :

**Etude d'une réaction d'estérification par la synthèse
d'une macromolécule fonctionnalisée en présence d'un
mono et diacides.**

Soutenu le : 26 / 06 /2023 devant le jury composé de :

Présidente : **M^{me} Mostefai Asmaa.** Professeur Université de Saïda

Examinatrice : **M^{me} Ayat Moulkheir.** M .C.B Université de Saïda

Examinatrice : **M^{me} Chabani Malika** M.C.B Université de Saïda

Encadrant : **M^{me} Miloudi Safia.**

Année universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENT

*Avant tout, nous tenons à remercier Allah tout puissant de nous avoir
donné la volonté, la santé et la patience durant nos années d'études
surtout la réalisation de ce mémoire .*

*En second lieu, nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements
à docteur Madame Miloudi pour son encadrement, sa patience, sa gentillesse
et ses encouragements durant toute la période du travail .*

*Nos remerciements s'adressent également aux membres du jury,
la présidente M^{me} Mestefai. A et M^{me} Ayat. M, M^{me} Chabani. M
comme
examinatrices d'avoir accepté de juger ce travail .*

*Un grand merci à M^{me} Derkaoui. S et à tout le personnel du laboratoire
de chimie organique qui nous ont accueilli chaleureusement, surtout
les ingénieures pour leur aide précieux et leur disponibilité .*

*Enfin, nos remerciements à tous les proches ; nos familles pour leur
soutien pendant les moments les plus difficiles .*

MERCI À VOUS TOUS .



Dédicace

J'ai l'honneur de didier ce modeste travail

A tous ceux qui me sont chers :

A mon père pour tous ses sacrifices, son encouragement et ses précieux

Conseils durant toutes mes années d'études qu'il trouve ici toute ma reconnaissance, ma gratitude et à qui je souhaite une longue vie .

A ma vie, mon précieux cadeau du dieu :ma mère ,permet moi aujourd'hui de te rendre ce bien faible hommage pour tes efforts, ta gentillesse, ta tendresse, tes sacrifices pour moi . Nulle dédicace ne saurait traduire toute l'affection, l'admiration et la reconnaissance

que j'ai pour toi et rien ne puisse égaler tous ce que tu m'as donné .

A mes chers sœurs ASMAA et SARA pour leur encouragement, leur présence à mes cotés

que leur vie soit pleine de bonheur et de succès .

A mes tantes

A mes cousines

A l'amie la plus chère de ma vie :Lilyane .

BETTAYEB AMJNA.

Dédicace

Avec tous mes sentiments de respect ,avec l'expérience

de ma reconnaissance , je dédie ma remise de diplôme et ma joie

A mon paradis ,à la prunelle des mes yeux ,à la source de ma joie et mon

Bonheur, ma lune et le fil d'espoir qui allumer mon chemin ,ma moitié ; maman

A ma source de vie d'amour et d'affection ,à mon support qui était toujours à mes cotés pour me soutenir et m'encourager,à mon prince ; papa .

A ma chère grand-mère à ma force , à la prunelle de mes yeux à celle qui a rêver ce jour que dieu te garde dans son vaste paradis .

A mon deuxième père ,mon bras qui était toujours à mes cotés ; Ameur.

A mes frères miloud et zinou pour l'amour qu'il me réserve .

A mes sœurs Khiera et Jmen qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études .

A tous les membres de ma grande famille ?mes tantes et mes cousines .

A ma moitié et la plus gentille , amie de ma vie, merci d'avoir fait tant des moments extraordinaires, je ne vous oublierai jamais .

Saidi Lilyane Mokhtaria

Table des matières

Sommaire :

Introduction générale.....1

PARTIE 01 :Etude bibliographique

Chapitre I : Généralité sur les polymères

I.1 Historique :.....4

I.2 Introduction :.....7

I.3 Définition :.....8

I.3.1 Monomère:.....8

I.3.2 Macromolécule :.....9

I.3.3 Polymère:.....9

I.4 La Classification des polymères :.....9

I.4.1. Selon la structure des chaînes :.....9

I.4.2 Selon l'origine.....12

I.4.3 Selon la nature chimique :.....12

I.4.4 Selon les propriétés :.....13

I.4.5 Selon les usages technologiques :.....14

I.4.6 Selon le cycle de vie:.....14

I.5 La Réaction de la polymérisation :.....15

I.6 Classification des réactions de polymérisation :.....15

I.6.1 Polymérisation par condensation :.....15

I.6.2 Polymérisation en chaîne ou par polyaddition :.....15

I.7 Propriétés des polymères :.....16

I.7.1 Propriétés physiques des polymères :.....16

I.7.2 Propriétés thermiques :.....17

I.8 Applications des polymères :.....17

CHAPITRE II :Les polymères cycliques(CALIXARENES)

II.1 Introduction :	20
II.2 Définition.....	20
II.3 L’histoire des calixarènes :	21
II.4 Nomenclature :	23
II.5 Propriété conformationnelles:.....	23
II.6 Différents processus de synthèse des calixarènes:.....	25
II.6.1 En une seule étape :	25
II.6.2 En plusieurs étapes :	25
II.7 Utilisation des calixarènes:.....	27
II.8 Définition de la catalyse:.....	29
II.8.1 Catalyse homogène :	29
II.8.2 Catalyse hétérogène :	29
II.9 Présentation des argiles :	30
II.9.1 Classification :	30
II.9.2 Les types :	31
II.9.3 Argile de saida :	33
III.1 Les douze principes de la chimie verte :	34
III.2 La synthèse des calixarènes en chimie verte :	35
III.3 Toxicité des calixarènes :	36

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Les tèchniques expérimentales :	37
I.1 Spectroscopie infrarouge IR :	37
I.1.1 Définition :	37
I.1.2 Principe de base de l'infrarouge :	37
I.1.3 Les modes de vibration :	38

I.2 Résonance magnétique nucléaire :.....	38
I.2.1 définition :.....	38
I.2.2 Principe simplifié de la RMN du proton: ^1H –RMN.....	39
I.2.3 Déplacement chimique :.....	39
I.2.4 La spectroscopie RMN des polymères :.....	40
I.3 Banc kofler :.....	41
I.4 Montage de Dean-Stark.....	42
I.5 Titration :.....	42
II. Synthèse et analyse.....	43
II .1 : Introduction :.....	43
II.2 Les principaux matériels utilisés :.....	43
II.3 Réactifs et produits utilisés :.....	44
II.4 Les monomères utilisés :.....	45
II.4.1 Le formaldéhyde :.....	45
II.4.2 L'acide salicylique :.....	45
II.4.2.1 Test de solubilité sur l'acide ortho-salicylique :.....	45
II.4.2.2 Caractérisation d'O-A :.....	46
II.4.2.2.1 Spectre IR du monomère O-A :.....	46
II.4.2.2.2 Analyse par spectroscopie RMN :.....	47
II.4.2.2.2.1 RMN ^1H d' O-A.....	47
II.4.3 L'acétone :.....	48
II.5 synthèse et caractérisation physico-chimiques des macromolécules:	49
II.5.1 Etude de la synthèse d'un polymère cyclique :.....	49
II.5.1.1 Etude des facteurs ; rapport molaire et température sur le polymère O-A/F :.....	49
II.5.1.1.1 Application à 25°C :.....	49
II.5.1.1.1.1 Test de solubilité sur les produits à 25°C:.....	49

II.5.1.1.2 Application à 50°C :.....	50
II.5.1.1.2.1 Test de solubilité sur les produits à 50°C :.....	50
II.5.1.2 Discussion :.....	51
II.5.1.3 Conclusion :.....	51
II.5.2 Mode opératoire :.....	52
II.5.2.1 Synthèse et caractérisation des polymères O-AF ₂ linéaire :.....	52
II.5.2.1.1 Schéma de la réaction :.....	53
II.5.2.1.2 Test de solubilité :.....	53
II.5.2.1.3 Caractérisation du polymère O-AF ₂ linéaire :.....	53
II.5.2.1.3.1 spectre IR du polymère O-AF ₂ linéaire :.....	53
II.5.2.1.3.2 Spectre RMN du polymère O-AF ₂ linéaire :.....	55
II.5.2.1.4 Synthèse du polymère O-AF du différent quantité de catalyseur %:.....	56
II.5.2.2 Synthèse et caractérisation des polymères O-AF ₃ cyclique :...	56
II.5.2.2.1 Schéma de la réaction :.....	57
II.5.2.2.2 Test de solubilité :.....	58
II.5.2.2.3 Calcul du pKa :.....	58
II.5.2.2.4 Caractérisation du polymère O-AF ₃ cyclique :.....	59
II.5.2.2.4.1 spectre IR du polymère O-AF ₃ cyclique :.....	59
II.5.2.2.4.2 spectre RMN du polymère O-AF ₃ cyclique :.....	60
II.5.2.3 Synthèse et caractérisation des polymères O-AA ₂ linéaire:.....	61
II.5.2.3.1 Schéma de la réaction :.....	62
II.5.2.3.2 Mécanisme réactionnel de la synthèse du polymère O-AA ₂ linéaire :.....	62
II.5.2.3.3 Test de solubilité :.....	63
II.5.2.4 Synthèse et caractérisation des polymères O-AA ₃ cyclique :...	64
II.5.2.4.1 Schéma de la réaction :.....	64

II.5.2.4.2 Test de solubilité :	64
II.5.2.4.3 Caractérisation du polymère O-AA ₃ cyclique :	65
II.5.2.4.3.1 Spectre IR du polymère O-AA ₃ cyclique:	65
II.5.2.4.4 Synthèse des polymères O-AA cyclique en présence d'argile activée(H ⁺):	66
II.5.2.4.5 Synthèdes des polymèresO-AA Cyclique en présence d'argile activée(OH ⁻):	66
II.6 Estérification des macromolécules :	67
II.6.1 Introduction :	67
II.6.2 Les produits utilisés :	68
II.6.2.1L'acide acétique pur :	68
II.6.2.2 L'acide adipique :	68
II.6.3 Mode opératoire :	68
II.6.3.1 Estérification sur macromolécule phénolique cyclique (calix[n]arène) :	68
II.6.3.2caractérisation physico-chimiques des esters :	69
II.6.3.2.1 Spectre IR de l'ester E1 (O-AF cyclique+acide acétique) :	69
II.6.3.2.2 Spectre RMN du ester E1 :	69
II.7 Etude cinétique:	70
II.7.1 Montage et réalisation.....	70
II.7.2 Préparation des mélanges réactionnels :	71
II.7.3 Calcul des concentrations initiales des acides :	71
II.7.4 Démarrage de la réaction d'estérification :	71
II.7.5 Dosages et calculs :	72
II.7.5.1 Dosage de catalyseur :	72
II.8 Activité antibactérienne des macromolécules Cycliques :	75
II.8.1 Evaluation de l'activité antimicrobienne par la Méthode des puits:	75

II.8.2 Détermination de la concentration minimale inhibitrice CMI :...	77
Conclusion générale.....	80

Listes des figures

- Figure I.1 : La structure du polymère et du monomère. **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.2 : Enchaînement d'un homopolymère. **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.3 : Enchaînement d'un copolymère..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.4 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel ; le carbone graphite..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.5: Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel.**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.6 : Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.1 : Structure 3D des calixarènes..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.2 : formule générale des calix[n]arènes. **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.3 : Polymère formo-phénolique entrecroisé..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.4 : polymère formophénolique linéaire..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.5 : vase de la Grèce antique origine de terme calixarène.**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.6 : Conformations des dérivés du calix[4]arène..... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.7 : Modèles des signaux attendus dans les spectres RMN ¹H et ¹³C du quatre..**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.8 : réaction générale de la synthèse du dans une seul étape.**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.9 : Les quatre conformations observer pour un calix[4]arène.**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II. 10 : Représentation schématique de la structure de kaolin.**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.11 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.12 : Représentation schématique de la structure de l'illite**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.1: Appareil de banc kofler.....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure I.2 : Montage de Dean-Stark**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.1 : Structure moléculaire du monomère formaldéhyde... **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.2 : structure moléculaire du monomère ortho-acide salicylique.**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.3: spectre IR du O-A.....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.4.Spectre RMN- ¹ H du monomère O-A.**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure II.5 : Spectre RMN- ¹³ C du monomère O-A.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.6 : structure moléculaire du monomère l'acétone.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.7: évolution du rendement de la réaction de polymérisation d'O-A/F en fonction des rapports molaires à 25°C.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.9 : montage expérimentale de la synthèse du polymère O-AF₂.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.10 : spectre IR du O-AF₂ linéaire.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.11: spectre RMN ¹H du polymère O-AF₂ linéaire**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.12 : Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur NH₄OH utilisé (homogène) :**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.13 : montage expérimentale de la synthèse du polymère O-F₃ cyclique**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.14 : Courbe de titrage acido-basique du polymère O-AF₃ cyclique**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.15 : Variation de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.16 : spectre IR du O-AF₃ cyclique.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.17: spectre RMN ¹H du polymère O-AF₃ cyclique**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.18 : spectre IR du O-AA₃ cyclique**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.19 : Variation du rendement en fonction de la quantité du catalyseur 61

Figure II.20: Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur utilisé**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.21 : réaction générale d'estérification**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.22: spectre IR de l'ester E1**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.23 : spectre RMN ¹H de l'ester E1.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.24: courbe de la quantité formée de l'ester E2 au cours du temps**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.25: courbe de variation de la quantité de l'acide acétique restant au cours du temps**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.26 : courbe de la quantité formée de l'ester E2 au cours du temps.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.27: courbe de variation de la quantité de l'acide adipique restant au cours du temps.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.28 : les zones d'inhibition des polymères (AF , OAA).....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II.29 :détermination de la concentration minimale inhibitrice.**Erreur ! Signet non défini.**

Listes des tableaux

Tableau I.1 : Les stations les plus importantes de l'histoire du polymère	2
Tableau I.2 : répertorie des principaux polymères et leurs domaines d'applications.....	14
Tableau II.1: les principaux produits utilisés.....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.2 : Test de solubilité de l'acide ortho-salicylique.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.3 : Principales bandes d'absorption caractéristiques de l'acide O-A.....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.4. Les déplacements chimiques des différents protons sont donnés dans le tableau	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.5 : Présente les déplacements chimiques des différents carbones du monomère O-A .	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.6 : test de solubilité sur les produits à 25°C.....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.7 : évolution du rendement de la réaction de polymérisation d'O-A/F selon les rapports molaires.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.8 : test de solubilité sur les produits à 50°C.....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.9 : évolution du rendement de la réaction de polymérisation d'O-HBA/F selon les rapport molaires.....	46
Tableau II.10 : test de solubilité sur le polymère O-AF ₂ linéaire	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.11 : différentes bandes d'absorption IR de la macromolécule O- AF ₂ linéaire et leurs attributions	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.12 : déplacement chimique des différents carbones présents dans le polymère O-AF ₂ linéaire.....	51
Tableau II.13. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur NH ₄ OH utilisé (homogène).....	51
Tableau II.14 : test de solubilité sur le polymère O-AF ₃ cyclique.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.15:différentes bandes d'absorption IR du O-AF ₃ cyclique et leurs attributions....	55
Tableau II.16 : déplacement chimique des différents protons présent dans le polymère O-AF ₃ cyclique.....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.17 : test de solubilité sur le polymère O-AA ₂ linéaire	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.18: test de solubilité sur le polymère O-AA ₃ cyclique	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II.19: différentes bandes d'absorption IR du polymère O-AA ₃ cyclique et leurs attributions	Erreur ! Signet non défini.

Tableau II.20 :Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur utilisé (hétérogène) :
Erreur ! Signet non défini.

Tableau II.21 :Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur utilisé (hétérogène) :
Erreur ! Signet non défini.

Tableau II.22: différentes bandes d'absorption IR de l'ester E1 et leurs attributions.. **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau II.24: matériels essentiels pour l'étude cinétique.**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau II.25: produits essentiels pour l'étude cinétique.....**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau II.26: résultats de l'étude cinétique de l'ester (O-AF cyclique +acide acétique).. **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau II.27 : résultats de l'étude cinétique de l'ester (O-AA cyclique +acide adipique) **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau II.28 : Résultat obtenue par la méthode des puits.....**Erreur ! Signet non défini.**

Liste des abréviations

O-A : Ortho Acide salicylique.

O-AF₂ : Poly (Ortho-Acide salicylique /Formaldéhyde).

O-AF₃ : Poly (Ortho-Acide salicylique /Formaldéhyde +HCl).

O-AA : Poly (Ortho-acide salicylique /Acétone).

CHCl₃ : Chloroforme.

CH₂Cl₂ : Dichlorométhane.

CCl₄ : Tétrachlorométhane.

THF : Tétrahydrofurane.

H₂SO₄ : Acide sulfurique.

HCl : Chlorure d'hydrogène.

NH₄OH : hydroxyde d'ammonium.

NaOH : hydroxyde de sodium.

Eth : Ethanol.

Méth : Méthanol.

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

E1 : Ester [poly (Ortho-Acide salicylique/Acétone) +Acide acétique].

E2 : Ester [Poly (Ortho-Acide salicylique/Acétone) +Acide adipique].

RMN ¹H : Résonance magnétique nucléaire du proton.

RMN ¹³C: Résonance magnétique nucléaire du carbone.

IR : Infrarouge.

Ed : Edition.

P : Page.

Introduction générale

Introduction générale :

La science macromoléculaire est l'un des domaines la plus récente, c'est seulement dans les années 1920 H.Stdinger a proposé la notion de la macromolécule. L'importance économique des matériaux polymères a suscité, à partir de la fin des années 1930 une explosion des recherches dans ce domaine, aussi bien théoriques qu'expérimentales. En effet, les composés macromoléculaires présentent un rôle très important dans tous les domaines.¹

Les macromolécules artificielles, qui résultent de la modification chimique des macromolécules naturelles, ainsi que les macromolécules artificielles synthétiques, créés à partir des molécules simples appelées généralement polymères. Les polymères sont constitués d'un grand nombre d'unités fondamentales, appelées monomères. Ces derniers sont des molécules organiques, inorganiques, artificiels ou synthétiques dont le noyau est essentiellement constitués d'un atome de carbone (ou de silicium dans le cas des polymères siliconés).

La réactivité chimique des monomères résulte de la présence de groupes fonctionnels capables de former des liaisons chimiques avec les groupements fonctionnels des autres monomères.²

Trois aspects d'inégale importance sont rattachés au domaine de la chimie macromoléculaire: le premier est relatif aux processus qui permettent de transformer un ensemble de molécules simples en chaînes macromoléculaires.³ Le deuxième se repose aux transformations chimiques d'un composé macromoléculaire lorsqu'il est soumis à une agression chimique ou physique et qu'on appelle dégradation.⁴ Le troisième concerne la transformation chimique des polymères naturels ou synthétiques, afin de modifier leurs propriétés.

Pour cela nos produits sont analysés par deux méthodes :

1- **analyse physicochimique** : méthodes spectroscopique (IR, RMN ¹H, RMN ¹³C).

^{1,3}T.W.G.Solomons: organique chemistry; sixth edition, j. Wiley & sons Inc(1996), p:855-856.

²A.A.Efendiev ; modification of complexing polymer sorbents: institiye of polymer materials of Azerbaijan sumgait; p:1-25-84-99.

³M.madkour, polymère, synthèse macromoléculaire, Tome1, office des publications universitaire Alger (1982) p:2-12-61-86 .

⁴R.Detter et G.Froyer, Introduction aux matériaux polymères, Lavoisier TEC & DOC paris (1997), P: 48-75.

Introduction générale

2-analyse bactériologique (pour voir l'effet des différents groupements fonctionnels présentés dans nos produits de synthèses).

Ce travail se compose de deux parties, la première partie est divisée en deux principaux chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à une présentation des généralités sur les polymères «propriétés, historique et leurs réactions »
- ❖ En second chapitre nous présentons les calixarènes (historique , nomenclature , propriétés....) puis la catalyse homogène et hétérogènes .

Dans la deuxième partie qui se dévissé en deux :

- ❖ Dans le premier nous parlerons sur les techniques expérimentaux utilisées dans la réalisation de ce travail.
- ❖ Dans le deuxième nous décrivons la synthèse et la caractérisation et la discussion des résultats obtenus sur les analyses des produits de synthèse et leurs applications.

CHAPITRE I

Généralité

sur les polymères

I. Généralité sur les polymères

I.1 Historique :

Le concept de polymère a moins d'un siècle, parce que pendant longtemps les chimistes n'ont pas admis qu'une molécule pouvait être très grosse. Un polymère est en effet une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition, comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes.¹

La science des polymères est née dans les grands laboratoires industriels du monde de la nécessité de fabriquer et de comprendre de nouveaux types de plastiques, de caoutchouc d'adhésif, de revêtements de fibres.²

Les polymères ont existé à l'état naturel depuis le début de la vie et ceux sous forme d'ADN, d'ARN, de protéines et de polysaccharides ; jouent un rôle crucial dans la vie végétale et animale.³

Ce n'est que beaucoup plus tard que la science des polymères est entrée dans la vie universitaire. Peut-être en raison de ses origines, la science des polymères a tendance à être plus interdisciplinaire que la plupart des sciences combinant la chimie, le génie chimique les matériaux et d'autres domaines.⁴

Certains des polymères synthétiques ont en fait été découverts au XIXe siècle, mais ce n'est qu'à la fin des années 1930 que la fabrication et l'utilisation de ces matériaux ont vraiment commencé. Il y avait plusieurs raisons :

Le premier était la nécessité, dans l'entre-deux guerre, de trouver des substitues aux matériaux naturels comme le caoutchouc, qui étaient rares.

La deuxième raison était qu'il y avait alors une compréhension de la nature de ces matériaux.⁵ Dans le prochain « Tableau I.1 », nous avons sélectionné quelques dates

¹Elaboration des polymères, matériaux pour l'ingénieur, Hermès, Paris (2000), P: 47.

²L.H.Sperling.introduction to physical science .Wiley.interscience (2005) , p:1.

³R.J.Yong.P.A.lovell, introduction to polymer, 2and Ed (2000),p: 9.

⁴G.Odian, Principales of polymerization 2éme Ed, Wiley Interscience, New York (1981) P: 63.

⁵Bower.D.I-An introduction to polymer physics-CUP (2002) p: 2- 3.

Etude des Revues Bibliographiques

importantes qui ont marqué l'avancée d'un domaine dans nombre d'entre elles correspondant à la découverte de nouveaux matériaux suivis de leur élaboration.

Tableau I.1 : Les stations les plus importantes de l'histoire du polymère ⁶

1838	A.Payen a réussi à extraire du bois un composé de formule($C_6H_{10}O_5$) à laquelle il donne le nom de cellulose.
1844	C.Goodyear développe la vulcanisation du caoutchouc naturel.
1846	C.Schonbein obtient la nitrocellulose, premier polymère" artificiel par action d'un mélange sulfo-nutritif sur cellulose.
1866	M.Berthlot découvre que le "styrène ", chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux.
1883	H.Chardonnet obtient une soie artificielle par abattage de collodion à base d'annitrocellulose.
1907	A.Hafmann produit les premiers caoutchoucs synthétique par polymérisation de conjuguer diènes.
1910	L.Bekland développe le premier procédé industriel de production de diènes conjugués. D'un polymère synthétique, les polymères formophénolique sont produits sous le nom de "Bakelia".
1919	H.Staudurger introduit la notion de macromolécule puis réalise la polymérisation de nombreux monomères éthyléniques.Il peut être considéré comme le père de science macromoléculaire.

⁶J.M Lehm «Chimie et physico –chimie des polymères », SNEL S.A France (2001) P :1-7.

Etude des Revues Bibliographiques

1925	T.Svedberg prouve l'existence de macromolécules en mesurant leur masse molaire par ultracentrifugation.
1928	K.Meyer et H.Mark relie la structure chimique à la structure de polymérisation cristallographique.
1933	Les ingénieurs E.Fawcett et R.Gibson d'ICI (Royaume-Uni) réalisent la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.
1938	W.Carothers (du pont de Nemours) et son équipe prépare le premier synthétique les polyamides (nylon).
1942	P.Flory et M.Huggins proposent une théorie des solutions.Mcromoleculaire.
1943	O.Bayer synthétise les premiers polyuréthanes.
1947	Talfreyet C.price proposent la polymérisation de l'éthylène sous basse pression.
1954	G.Natta obtient et identifie le polypropylène isotactique.
1955	M.Williams, R.Landel et J.Ferry proposent une relation entre le temps et l'environnement.les relaxations de chaîne et les températures de transition vitreuse.
1956	M.Szwarc établit les principes des polymérisations « vivantes »à partir de travaux sur la polymérisation anionique sur le styrène.
1957	A.Keller obtient et caractérise les premiers monocristaux macromoléculaires.
1959	J.MOORE développe la chromatographie d'exclusion stérique.
1960	Découverte des élastomères thermoplastique et découverte des correspondants morphologie.
1974	Développement des polyamides aromatiques par la Ferme du pont Nemours.

Etude des Revues Bibliographiques

1980	W.Kaminsky et H.Sinn découvrent l'effet des aluminoxanes, le metallocène–amorçait la polymérisation des oléfines.
1982	Une équipe de Du pont de Nemours dirigée par O.Webster découvre la polymérisation par transfert de groupe des monomères acrylique et donne le temps à une multitude de recherches des études sur le contrôle de la polymérisation de ces monomères.
1982	T.Otsu introduit le concept de contrôle des polymérisations radicalaires, ce concept sera appliqué par Erjzardo et D.Solomon(1985) puis par M.George(1992) à la polymérisation contrôlée du styrène.
1986	D.Tomallia réalise la synthèse des premiers dendrimères.
1992	D.Tirrel synthétise par génie le premier polymère parfaitement iso– moléculaire par génie ingénierie.
1994	Polymérisation en pont M.Sawamoto et K.Matyja Szeweskj contrôlée par transfert d'atome.
2000	Après plus de vingt ans de travail sur les polymères conducteurs intrinsèques, H.Shirskawa.Unj.heeger.A.G.Mcdiarmid reçoit le prix Nobel de chimie.la théorie de la copolymérisation en chaîne.

I.2 Introduction :

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

aujourd'hui devenus incontournables dans de nombreuses applications à cause de ;

- Leur facilité de mise en œuvre pour obtenir des produits fins
- Leur faible coût

- 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 usage 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...⁷

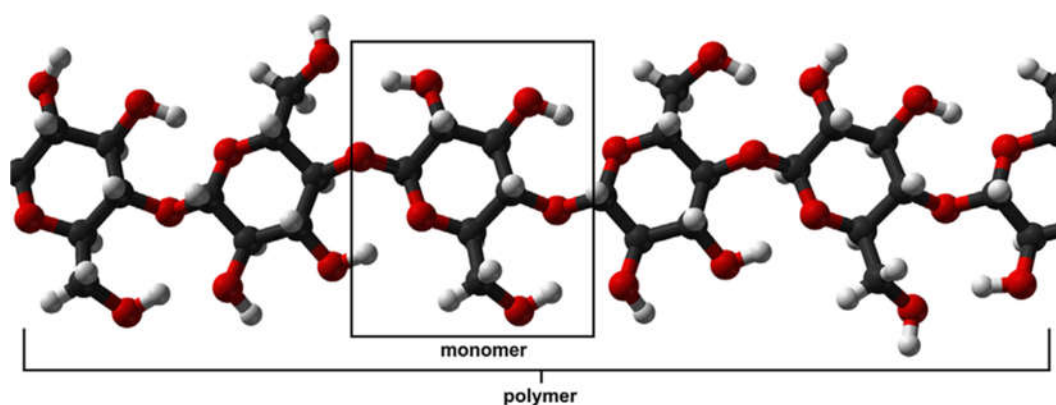


Figure I.1 : La structure du polymère et du monomère.⁸

I.3 Définition :

I.3.1 Monomère:

Molécule dont l'assemblage covalent répété un grand nombre de fois forme une macromolécule.⁷

⁷ Geneviève M.L Dumas ; Roger I. Ben_Aim ; L'indispensable en polymère ; 1^{ier} Ed (2008), P: 8 ,13.

⁸C.S.Marvel, The organic chemistry of high polymers, New York, J.Wiley(1979) , P : 60.

⁹J.P.Mercier, E.Maréchal, Traité des matériaux, Chimie des polymères: Synthèse, Réactions, Dégradation Diffusion Lavoisier Tec&Doc.(1992),p :4-5.

I.3.2 Macromolécule :

Molécule de masse molaire élevée constituée par l'enchaînement covalent de grand nombre d'un seul ou de plusieurs types de monomère ou motif de répétition. On l'appelle aussi chaîne macromoléculaire.⁷

I.3.3 Polymère:

Le polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive (motif simple) comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes⁹. 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.¹⁰

I.4 La Classification des polymères :

Il existe plusieurs façons de classer les polymères selon les propriétés retenues pour les caractériser, nous indiquons ci-dessous les classifications les plus courantes.

I.4.1. Selon la structure des chaînes :

I.4.1.1 Polymères linéaires ou mono dimension:

Leurs propriétés remarquables sont la souplesse ou l'élasticité, ils représentent environ 70%.¹¹

On distingue deux classes de ce type :

- **Les homos polymères :** ils peuvent être linéaires, ramifiés ou étoilés.¹²

¹⁰ Michel Fontille; Yves Gnanou; Chimie et physico-chimie des polymères, 1^{ier} Ed (2002), p : 4.

¹¹ George Champetier, chimie macromoléculaire I, Herman paris (1970), P : 44-45.

¹² Robert Perrin, Jean Pierre Scharff, chimie industrielle, 2^{ème} Edition (2004), P : 584-585-588.

¹² Robert Perrin, Jean Pierre Scharff, chimie industrielle, 2^{ème} Edition (2004), P : 584-585-588.

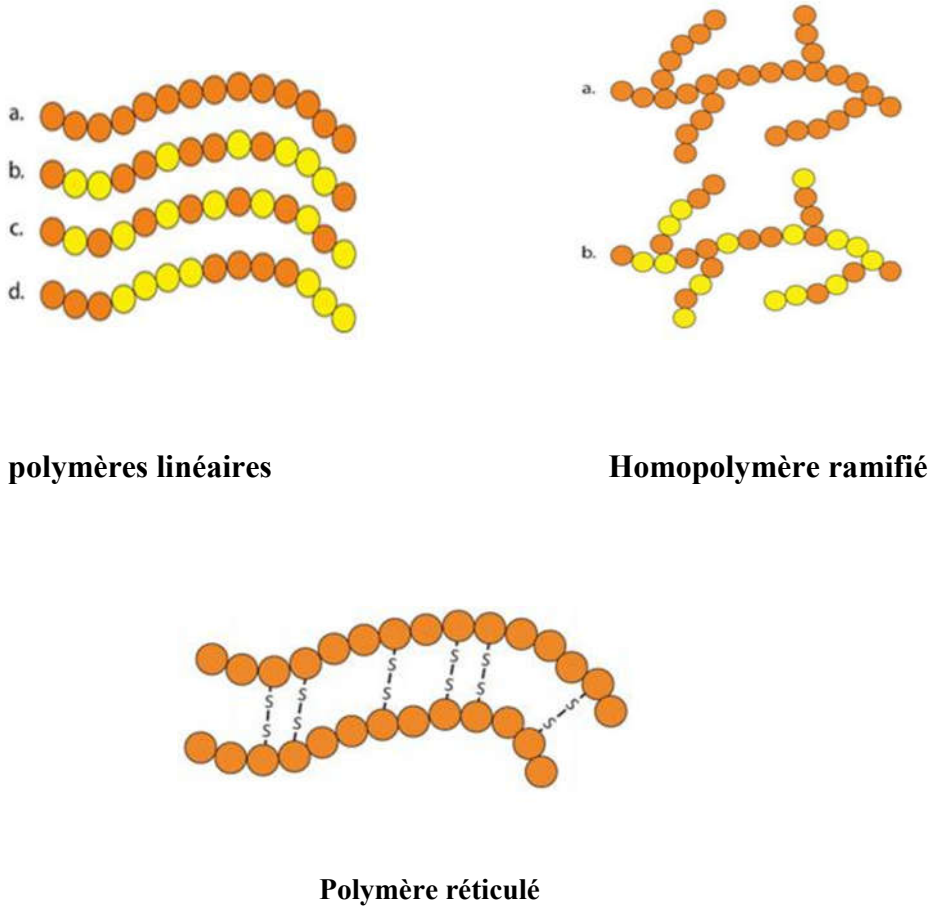


Figure I.2 : Enchaînement d'un homopolymère.

➤ **Les copolymères :**¹³

Les chaînes sont constituées de deux ou plusieurs monomères de nature différente comme les copolymères statistiques, bloc, séquence linéaire, alterné ou séquence greffés.



¹³S.F.Rubin, R.M Kannan, J.A Kornfield, C.Boeffel, macromolécule (1995) ,P :21-22.

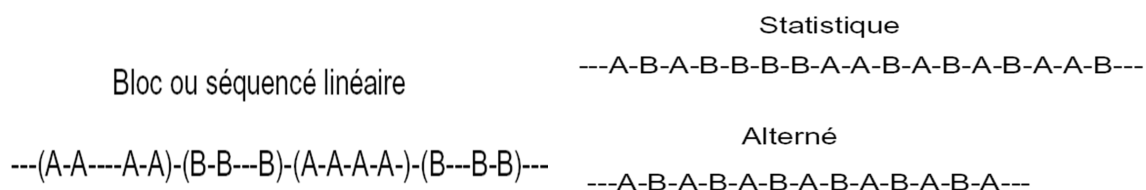


Figure I.3 : Enchaînement d'un copolymère.

I.4.1.2 Polymères bidimensionnels :¹⁴

Il se rencontre dans le domaine des polymères naturels où l'enchaînement s'étend dans deux directions de l'espace.

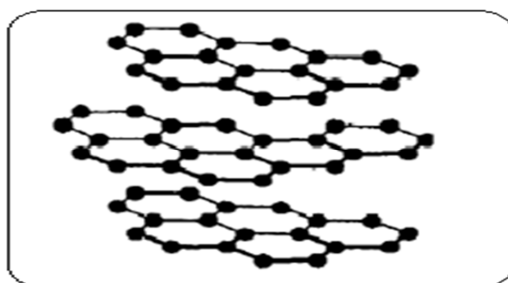


Figure I.4 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel ; le carbone graphite.

I.4.1.3 Polymères tridimensionnels:¹⁵

Ce sont des réseaux à trois dimensions, ils sont beaucoup moins élastiques que les polymères linéaires.

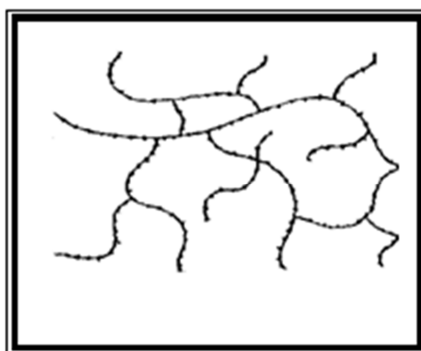


Figure I.5: Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel.

¹⁴Gottfried w.Ehrenstien Fabienne montagne, matériaux polymères (structures, propriétés et applications), Paris Hernés Science publication (2000), P: 67.

¹⁵V.Potapovet et S.Tatarinich, chimie organique édition Mir (1981), P: 16-163.

I.4.2 Selon l'origine

I.4.2.1 Polymères naturels :¹⁶

Existent dans la nature, ils sont nombreux. Parmi ces polymères on peut citer les polymères biologiques dont la cellulose est formée de motifs (glucose) et les protéines qui sont des polyamides formés de motifs d'acide aminé.

I.4.2.2 Polymères de transformation :¹⁷

Ils sont obtenus par modification des chaînes macromoléculaires naturelles ou synthétique ce processus s'effectue par transformations chimiques des fonctions portées par les unités comme exemple, les traitements chimiques de la cellulose donnant les dérivés cellulosiques.

I.4.2.3 Polymères synthétiques :¹⁸

Les molécules monomères qui permettent l'obtention de ces polymères n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par une synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.

I.4.3 Selon la nature chimique :

I.4.3.1 Polymères organiques :¹⁹

C'est la classe la plus riche, ils constituent la totalité des polymères d'utilisation courante. Les principaux polymères organiques de synthèse sont : les polyvinyles, les polyesters les polyacryliques et les polydiènes.

I.4.3.2 Polymères minéraux :²⁰

¹⁶C.Oudet, « polymères, structure et propriétés, Introduction », Masson, Paris (1994), p :1-3.

¹⁷Johnd, Roberts, chimie organique moderne, Chajorie Caserio (1977), interédition Paris, P: 465-470.

¹⁸I.Teraoka, polymère solution, An introduction tout physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyl, NewYork ,(2002),p :45-46.

¹⁹H.Coria, 'Introduction à la chimie organique ', Inter Edition, Paris, (1987),p:210.

Etude des Revues Bibliographiques

Ils sont constitués par des chaînes renfermant un seul corps simple comme le diamant le graphite, le phosphore et le soufre ou par des chaînes renfermant plusieurs hétéronomes comme les silicates, les acides polyphosphoriques et les chlorures de polyphosphonitriles.

I.4.3.3 Polymères mixtes :²¹

Sont doués de propriétés intéressantes dont la résistance thermique est de (300-350 °C).

I.4.4 Selon les propriétés :

I.4.4.1 Les thermodurcissables :²²

Une élévation de la température provoque le durcissement du matériau, lui conférant sa structure définitive de façon irréversible.

I.4.4.2 Les élastomères:²³

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifiée transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques. Ils peuvent atteindre de très grandes allongements (jusqu'à 500%) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation.

I.4.4.3 Les thermoplastiques :²⁴

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères

²⁰ M.P.Steven, "Polymère Chemistry: An Introduction", 2^eéd, Oxford University Press, New York (1990), p:25.

²¹ J.Rietsch, B.Bouette. the compression yield behaviour of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures (1990), p:22.

²² journal of applied polymer science, Vol.89, 2589-2596 (2003).

²³ Marisa C.G. Rocha, Antonio H.M.F.T. Silva, Fernanda M.B. Coutinho and Ana Lucia N. Silva. Study of composite based on polypropylene and calcium carbonate by experimental design. Polymer Testing vol 24 (2005).

²⁴ J.-M. Berthelot, Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures. Masson Vol 2 (2004).

Etude des Revues Bibliographiques

peuvent cristalliser thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins (PE, PVC, PS) sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le roto moulage. Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement.

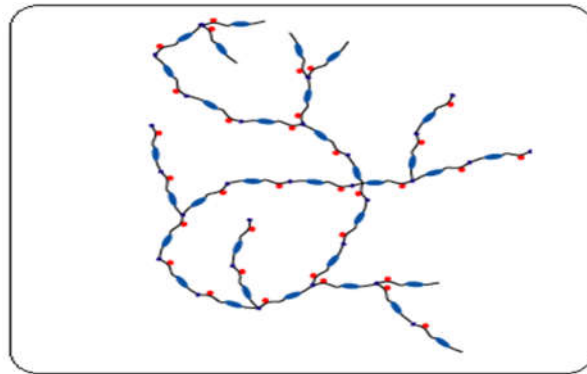


Figure I.6 : Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.

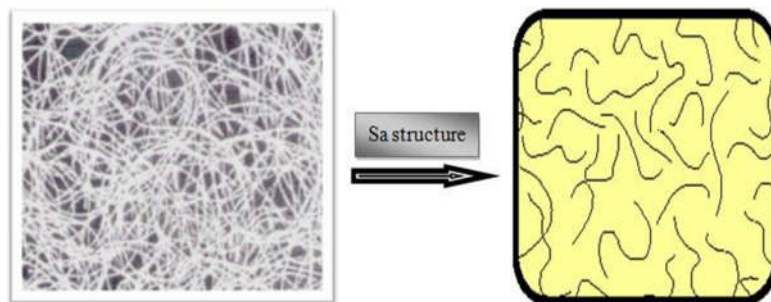


Figure I.7: Polymère amorphe.

I.4.5 Selon les usages technologiques : ²⁵

I.4.5.1 Fibres synthétiques :

On peut citer : le nylon, le tergal et la soie.

I.4.5.2 Plastomères :

Ce sont les plastiques regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.

I.4.6 Selon le cycle de vie:²⁶

I.4.6.1 Matériaux jetables :

²⁵-J.MC.Merry, organique chemistry, by Wordsworth, Inc(1984), P : 215.

Durée de vie inférieure à une année.

I.4.6.2 Matériaux durables :

Durée de vie de 1 à 20 ans et pour infrastructure durée de vie supérieure à 20 ans.

I.5 La Réaction de la polymérisation :

L'homme utilise les polymères naturels depuis des milliers d'années par exemple, il utilisait les produits du bois (lignine) comme matériaux de construction, les laines et les soies naturelles comme tissus, l'amidon comme nourriture. Depuis plus d'un siècle, la synthèse des polymères synthétiques a connu un essor particulier. Plusieurs matériaux polymères synthétiques ont vu le jour suite à une demande grandissante dans divers domaines. Ces polymères ont démontré qu'ils pouvaient avoir des propriétés qui leur permettait, dans bien des cas, de rivaliser avec les métaux. par exemple, en 1999, la consommation mondiale de matériaux polymère sa surpasse celle des métaux, avec près de 450 millions de mètres cubiques.²⁷ Les réactions de polymérisation sont classées selon les propriétés des polymères obtenus à partir de matériaux thermoplastiques et thermodurcissables. Cependant, il existe une classification supplémentaire selon le type de réaction chimique qui se produit, à savoir l'addition ou la condensation.

I.6 Classification des réactions de polymérisation :

On distingue habituellement deux grandes méthodes de synthèse des polymères ; La polycondensation (polymérisation par étape) et la polymérisation en chaîne.

I.6.1 Polymérisation par condensation :²⁸

La polycondensation se produit par interaction d'un ou plusieurs composés avec élimination d'un corps simple tel que l'eau, l'ammoniac...etc. des exemples importants de ce type de polymérisation incluent les nylons (polyamides), les polyesters...

I.6.2 Polymérisation en chaîne ou par polyaddition :²⁹

²⁶William D. Callister, Jr. science et génie des matériaux, John Wiley et sons, Inc (2006) p :124.

²⁷ E. Maréchal, Traité des matériaux, Chimie des polymères : Synthèse, Réactions, Dégradation. Diffusion Lavoisier Tec&Doc (1991) p :56.

²⁸ D.C. Miles et J.H. Brisson, 'Technologie des polymères', Dunod, Paris, (1968) p :216.

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). Les réactions de polymérisation font intervenir les centres actifs (radicaux, anions, cation) présents en faibles concentrations (10^{-7} à 10^{-8} mole/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).

I.7 Propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques. Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation,....) et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées).³⁰

I.7.1 Propriétés physiques des polymères :

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

➤ **La masse volumique :**³¹

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques. La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone).

²⁹G.Champetier, L.Monnerie « Introduction à la chimie macromoléculaire », Ed ; Masson et Cie,(1969), p 19, 75,76.

³⁰ D.J. Loughnot, Techniques d'utilisation des photons, chap.5, collection Electra. Dopee, 85, Paris(1992),p:245.

³¹Maiti .S and Lopez. B. Tensile properties of polypropylene/kaolin composites. JAppl Polym Sci,vol 44 (1993).

I.7.2 Propriétés thermiques :

➤ **La température :**

La température de transition vitreuse "Tg" et la température de fusion "Tf" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique .

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température.³²


I.8 Applications des polymères :

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XXème siècle. Ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie. (Voir Tableau I.2)

³²Jean pierre Mercier, Ernest Maréchal; Chimie des polymères: synthèses, réaction, dégradation; 1^{ier} Ed(1993).

Etude des Revues Bibliographiques

Tableau I.2 : les principaux polymères et leurs domaines d'applications.³³

	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 (NRouI R)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	Pneumatique
Poly(chlorure de vinyle) (PVC)	$\left(\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n$	Bouteilles, câbles, tuyaux cartes à puce,...
Polystyrène (PS)	$\left(\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \right)_n$ 	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)	$\left[\text{HN}-\text{C} \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H} \end{array} \right) \right]_6 \left[\text{C} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right) \right]_4 \left[\text{C} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} \right) \right]_2 \left[\text{C} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} \right) \right]_2 \right]_n$	Fibres

³³ Geneviève.M.L.Dumas,Roger l. Ben_Aim; L'indispensable en polymère; 1^{ier} Ed,(2008) p :33.

CHAPITRE II

Les polymères cycliques

II. Les polymères cycliques (CALIXARENES) :

II.1 Introduction :

Les calixarènes sont des composés poly phénoliques cycliques ayant une activité naturelle. Cette caractéristique les rend particulièrement intéressante dans le domaine de la chimie supramoléculaire.

Les études de fonctionnalisation de ces molécules sont pour une grande part inspirée de celles effectuées sur les phénols. Ce fait a permis la synthèse d'un grand nombre de produits dérivés des calixarènes de base. Cependant, malgré une littérature importante attestant des efforts de recherche réalisés. Il subsiste des domaines insuffisamment explorés tels que les alkylations et les désalkylations à l'état solide ou en phase liquide sur la partie haute par catalyse homogène ou hétérogène.³⁴

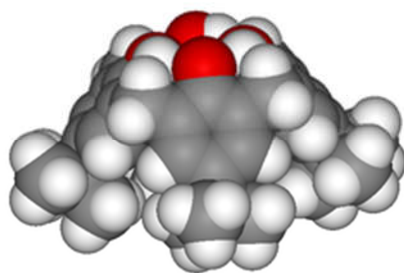


Figure II.1 : Structure 3D des calixarènes.

II.2 Définition :³⁵

Les calixarènes sont des macrocycles formés de n unités phénoliques ($n=4-20$) reliées entre elle par des ponts méthyléniques au niveau des positions ortho de la fonction hydroxyle.

³⁴ C.D Gutsche, calixarènes, J fraserstoddart, unversity of sheffield, v, k,(1989),p: 135.

³⁵ Y.K .Agrawal,S.Kunji and S.K . Menon.analytical applications of calixarenes .vol 17.No.2,(1998),p:69-124.

Etude des Revues Bibliographiques

Ces macrocycles sont obtenus par condensation du phénol avec le formaldéhyde en milieu basique. Ils présentent une région hydrophile au niveau des groupements hydroxyles et une cavité hydrophobe entre les noyaux benzéniques. Leur formule générale est représentée dans la figure II.2.

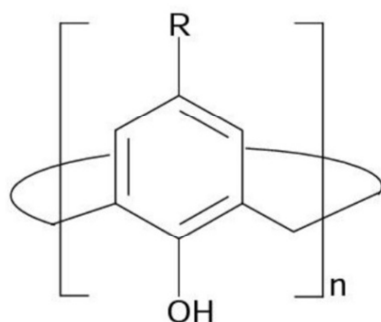


Figure II.2 : formule générale des calix[n]arènes.

II.3 L'histoire des calixarènes :

L'évolution de la chimie des résines phénolique repose essentiellement sur des grandes dates auxquelles on associe des noms :

- En 1872, Adolph Von Baeyer³⁶ décrit pour la première fois, la synthèse d'une résine phénolique issue de la condensation d'un phénol sur le formaldéhyde en milieu acide fort. mais, la purification et la caractérisation n'ont pu se faire qu'une trentaine d'années plus tard par Léo Baekeland, qui met au point la Bakélite (résine formo-phénolique essentielle sur le plan industriel).
- En 1940, Niederl et Vogel³⁷ proposent une description des résines poly phénoliques (figure II. 3)

³⁶ C. David Gutsch . calixarenes revisited An introduction ,2nd Ed,(2008),p:1.

³⁷ B. Niederl, H.J.Vogel ; « Aldehyde –resorcinol condensations » ; J.Am. Chem. Soc 62(1940),p: 2512-2514.

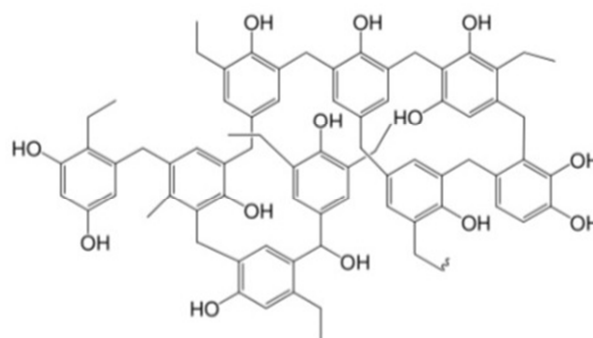


Figure II.3 : Polymère formo-phénolique entrecroisé.

- En 1944, Zinke et Ziegler³⁸ étudient la condensation du formaldéhyde avec un p-alkyl phénol évitant ainsi la condensation sur les positions para des groupements hydroxyles. De ce fait, ils obtiennent un polymère linéaire car la condensation a lieu uniquement en position ortho (figure II.4).

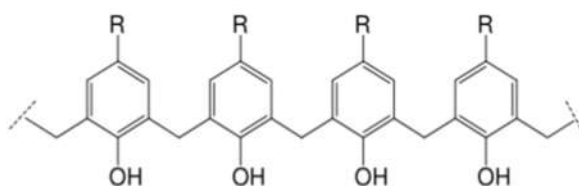


Figure II.4 : polymère formophénolique linéaire.

- La description véritablement détaillée de cette chimie n'est faite que dans les années 80 avec C.D Gutsche³⁹. Il montre que la condensation du formaldéhyde avec un p-alkyl phénol conduit à des oligomères cycliques de différentes tailles, avec l'isolement d'un tétramère, hexamère et d'un octamère cyclique. Ainsi le terme calixarène est introduit pour la première fois par Gutsche (1978), pour désigner le tétramère cyclique précédemment décrit par Zinke et Ziegler.

³⁸ J.Vicens and V.Bohmer .calixarenes : A.Versatile Class Of Macro Cyclic compounds ,1st Ed ,(1991),P:3.

³⁹ Jacque Vicens ,Calixarenes in the Nanoworld ,(2007),P:2.

II.4 Nomenclature :

Pour baptiser ces composés C.D. Gutsche introduisit le terme « calix[n]arènes », ⁴⁰ dans lequel le préfixe « calix » provient de la ressemblance de la forme conique des calix [4] arènes à l'état solide avec celle de vases de la Grèce antique χαλιξ (calix) (figure II.5).

Le suffixe « arène » indique la présence de groupements aromatiques reliés en position ortho qui permettent d'obtenir la structure cyclique.



Figure II.5 : vase de la Grèce antique origine de terme calixarène.

Le nombre entre crochets, intercalé entre le préfixe « calix » et le suffixe « arène », indique le nombre d'unités phénoliques présentes dans le macrocycle. Les calixarènes les plus usuels sont les calix [4] arènes comportant respectivement 4, 6 et 8 unités phénoliques.

II.5 Propriété conformationnelles:⁴¹

Les spectres RMN¹H des calix[4]arènes non modifiés montrent une paire de doublets à basse température et un singulet à haute température pour les méthylènes pontant. Ce comportement a été interprété comme dû à l'inter conversion entre deux conformations d'image miroir (figure II.6), qui est lente (sur l'échelle de temps RMN) à basse température et rapide à haute température. Une étude de l'effet Overhauser nucléaire a permis d'établir que les spectres à basses températures correspondent à la conformation du cône et que le doublet à

⁴⁰ D.Gutsche, R. Multhukrishnan, J.org . Chem, (1978) ,P:4905.

⁴¹ Luigi Mondolini. Rocco Ungaro. Calixarènes In Action. (.2000),p:6.

Etude des Revues Bibliographiques

bas champ est dû au proton axial H. Alors que le doublet à haut champ est attribué au proton équatorial H.

Tetraméthoxy et les tetraéthoxycalix[4]arènes sont également conformationnellement mobiles mais au bord inférieur des calix [4]arènes d'un groupe alkyle plus volumineux que l'éthyle bloque le processus d'inversion du cycle produisant ainsi des composés avec une stéréochimie différente selon l'orientation de chaque groupe aryle qui peut se projeter vers le haut ou vers le bas par rapport à un plan moyen défini par les ponts méthylène les quatre différentes conformations possibles (figure II.6) ont été nommées par Gutsche comme cône cône partiel -1,2-alternée et 1,3 –alternée.

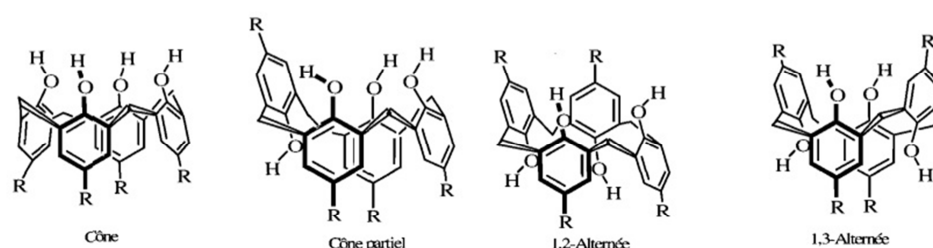


Figure II.6 : Conformations des dérivés du calix[4]arène.

Ils sont facilement identifiables grâce à leurs spectres RMN ^1H et ^{13}C . Particulièrement utiles sont les schémas RMN ^1H et ^{13}C des groupes méthylènes pontant qui sont différents pour trois conformations sur quatre « figure II. 8 ». La conformation alternative 1,2- moins courante montre un schéma similaire au cône partiel, bien que les deux conformations puissent se distinguer dans la partie aromatique de spectre.

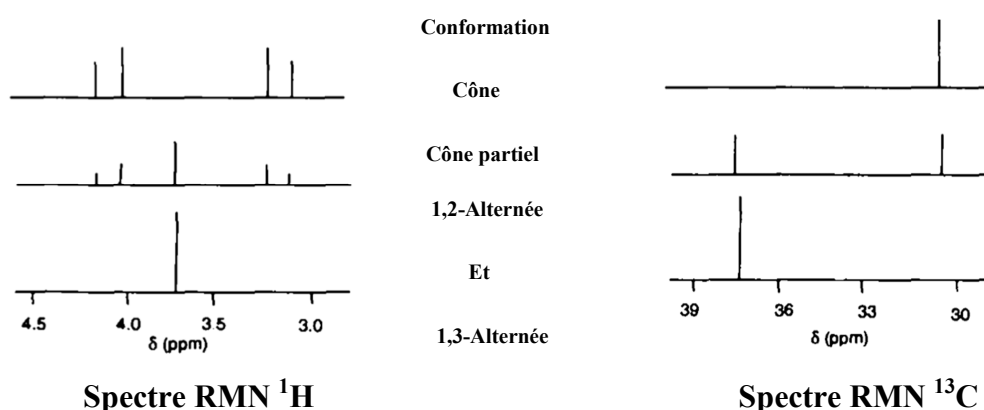


Figure II.7 : Modèles des signaux attendus dans les spectres RMN ^1H et ^{13}C du quatre.

II.6 Différents processus de synthèse des calixarènes:

Il existe deux processus différents de synthèse qui sont souvent utilisés pour la préparation des calixarènes :

II.6.1 En une seule étape :

Par condensation directe du formaldéhyde sur des phénols *para*-substitués, chauffés en présence d'une base, telle que l'ont décrite Zinke et Ziegler.⁴² Cette synthèse permet d'obtenir les différents calix[n]arènes souhaités en jouant sur la nature de la base, le rapport des réactifs et la température de la réaction^{43,44}. Des molécules apparentées aux calixarènes dans lesquelles un ou plusieurs ponts méthyléniques sont remplacés par des ponts CH₂-CH₂, les homo-calixarènes, ou par des ponts CH₂OCH₂, les homo-oxa-calixarènes⁴⁵ ont également été isolés au cours de ces réactions de condensation. Le produit cinétique isolé dans le cas du *para t*-butyl-phénol et du formaldéhyde est le calix[8]arène. Le cracking dans le diphenyl-éther permet de préparer le produit thermodynamique : le *para t*-butyl-calix[4]arène. Aussi, l'hexamère cyclique peut également être obtenu en utilisant par exemple KOH pour base, dans des proportions plus importantes que NaOH, utilisée pour les autres types de composés.

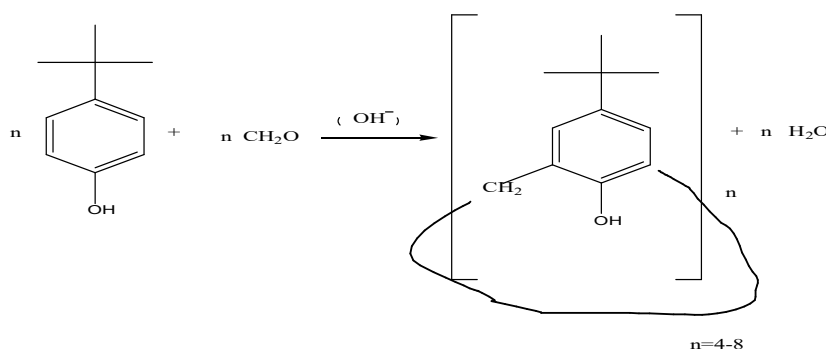


Figure II.8 : réaction générale de la synthèse du dans une seule étape.

II.6.2 En plusieurs étapes :

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

⁴² Hristian Martinez, synthesis and conformational Properties Of hexamethyl Triazacalix[6]Arenes, (2019), P:22.

⁴³ C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, J. Org. Chemistry., (1978), P: 43.

⁴⁴ C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. No, R. Muthukrishnan, J. Am. Chem. Soc., (1981) P:103- 3782.

⁴⁵ B. Dhawan, C. D. Gutsche, J. Org. Chemistry., (1983), P:48- 1536.

Etude des Revues Bibliographiques

Les premières synthèses par étapes ont été réalisées par B.T.Hayes et R. F.Hunter ; ils présentèrent une méthode en dix étapes pour les tétra-méthyl-calixarènes à partir du 4-méthylphénol.⁴⁶ Les rendements sont meilleurs en condensation fragmentée, lorsqu'on fait réagir dans l'étape de cyclisation deux oligomères linéaires de degré de condensation inférieur au calixarène désiré.⁴⁷

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

Le squelette calixarène fait preuve d'une grande flexibilité en raison d'une rotation possible des unités phénoliques au niveau des pont méthyléniques. Ainsi les calix[4]arènes peuvent exister sous la forme de quatre conformations par basculement de ces unités de part et d'autre du plan moyen délimité par les groupements méthylènes. Elles sont appelées cône, cône partiel, 1,2-alternée et 1,3-alternée.⁴⁸

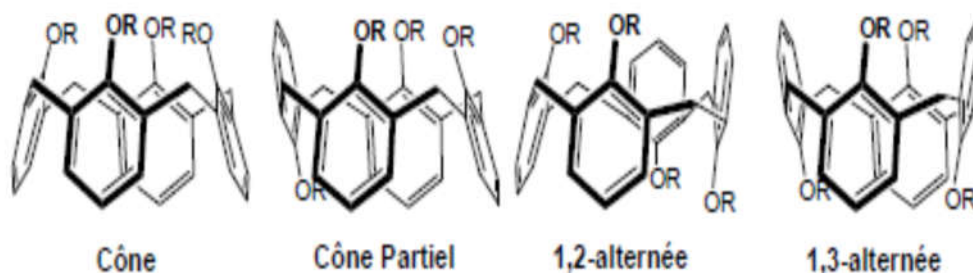


Figure II.9 : Les quatre conformations observées pour un calix[4]arène.

La première conformation s'appelle la conformation cône, c'est la plus stable thermodynamiquement à cause des liaisons hydrogènes des groupements OH qui sont maintenus rapprochés l'un de l'autre, tous les phénols sont orientés dans le même sens. Dans une conformation cône partiel, l'un des phénols est inversé, c'est à dire que le groupement OH se trouve à l'opposé des autres. Dans la conformation 1,2-alternée, les phénols placés en 1 et 2 sont inversés, il en va de même pour la conformation 1,3-alternée.

⁴⁶ B. T. Hayes, R. F. Hunter, *J. Appl. Chemistry.*, (1958), P: 8- 743.

⁴⁷ V. Böhmer, P. Chhim, H. Kammerer, *Makromol. Chem.*, (1979), P:180, 2503.

⁴⁸ C. D. Gutsche, P. A. Reddy, *J. Org. Chem.*, (1991), P : 56.

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

L'identification des différentes conformations en solution peut se faire en utilisant la spectroscopie RMN, à l'aide des signaux de résonance des protons méthyléniques différents selon la géométrie adoptée. En absence d'alkylation des phénols ou lorsque des symétries C_{4v} et C_{2v} sont obtenues, la conformation cône est caractérisée par un système AX (deux doublets dus à un couplage géminale entre les protons en position axiale (orientés vers les groupements OH) et les protons en position équatoriale), alors que la conformation cône partiel présente deux systèmes AX. La conformation 1,2-alternée se caractérise par la présence d'un singulet et d'un système AX, tandis que la conformation 1,3-alternée est représentée par un ou plusieurs singulets en fonction de la symétrie globale. L'étude du déplacement chimique des atomes de carbone méthyléniques en RMN du ¹³C, lui aussi fonction de la conformation, permet également de confirmer celle-ci.⁴⁹

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

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

II.7 Utilisation des calixarènes:

Les calixarènes ont depuis longtemps été utilisés en chimie supramoléculaire. Leur structure, dotée d'une cavité centrale et de multiples sites d'interactions, a permis leur utilisation dans de nombreux domaines:

□ Application biologique:

- **Activité thérapeutique** :Leurs activités thérapeutiques sont liées principalement au substituant greffé "upper-rim" et "lower-rim », ce qui conduit à leurs utilisations comme des antiviraux, antitumoraux , anti-angiogéniques antifongiques,

⁴⁹ C.Jaime, J de mendoza, P.M.Nieto,C.Sanchez, J.Org.Chem,(1991),P :563-372.

Etude des Revues Bibliographiques

antituberculeux, antibactériens, canaux ioniques et transporteurs transmembranaires
Cela revient à la toxicité très faible des calixarènes.

- **Vectorisation** : Possibilité de vectorisation des différentes molécules soit des calixarènes seules ou Associer avec des cyclodextrines tels que : Produits naturels (terpène stéPorphyrines (en association avec CDs), Hormones (testostérone, progestérone œstradiol), C60 fullerène (inhibiteur des enzymes), Merocyanines (Mc1 et Mc2) Cytochrome c (hème-protéine cationique), Niclosamide (antiparasitaire antihelminthique) Nifédipine (inhibiteur calcique - antihypertenseur) et Furosémide (diurétique).

□ Application environnementale:

- Retraitement des déchets nucléaires
- Décontamination des eaux des ions radioactifs, lanthanides ou actinides ;

□ Transporter des ions à travers des membranes liquides: cela revient à leur propriétés complexantes vis-à-vis les ions;

□ Filtres moléculaires pour la reconnaissance membranaires;

□ Modèles pour la formation d'assemblages supramoléculaires;

□ Chromatographie;

□ Catalyseurs : Dans l'industrie chimique les 2/3 des grands intermédiaires nécessitent l'utilisation de catalyseur métallique de ce fait la catalyse par complexes de métaux de transition est utiliser dans 15% des procédés ce qui conduit au besoin de catalyseurs plus efficaces et plus économiques.

Déjà connu en quelques applications :

- Hydroformylations des oléfines
- Des réactions d'oligomérisation et de polymérisation;
- Des réactions d'hydrogénation;
- L'oxydation des oléfines ;
- La formation de liaisons carbone-carbone;

□ Matériau hybride : généralement utiliser des calixarène-silice soit en Adsorption Sur un matériau soit en Encapsulation soit Greffage covalent sur un matériau.^{50 51}

II.8 Définition de la catalyse:⁵²

En chimie, la catalyse se répercute à l'accélération ou la réorientation de la cinétique de réaction au moyen d'un catalyseur, dans certains cas à la sélectivité pour diriger la réaction dans un sens privilégié.

II.8.1 Catalyse homogène :⁵³

Les réactions de catalyse homogène sont réalisées dans une seule phase, le plus souvent une phase liquide, obtenue par la solubilisation des substrats, produits et catalyseurs dans un solvant. La possibilité de solvater des espèces réactives et intermédiaires va favoriser des mécanismes réactionnels complexes. On rencontre en catalyse homogène tout type de réactions, des plus simples aux plus élaborées, et c'est dans la catalyse homogène que l'on rencontre les transformations les plus subtiles (réactions énantiosélectives, multi-étapes, domino, tandem, multi catalytique ...).

Les désavantages de la catalyse homogène du point de vue de la chimie verte sont principalement la présence d'un solvant ajouté, et les efforts supplémentaires à mettre en œuvre en fin de réaction pour récupérer le catalyseur et le recycler, un aspect capital lorsque l'on utilise des sels de métaux précieux. Dans le même ordre d'idée, le produit désiré se trouve en fin de réaction en mélange avec les réactifs et les produits secondaires éventuels, ce qui implique un traitement spécifique.

II.8.2 Catalyse hétérogène :⁵⁴

Par opposition à la catalyse homogène, la catalyse hétérogène va être réalisée dans un système ou plusieurs phases coexistent, le plus souvent solide-liquide ou solide-gaz.

⁵⁰ Högberg AGS (1980). « Deux produits de condensation macrocyclique stéréoisomérique » *Journal of Organic Chemistry*. 45 (22): 4498–4500. doi:10.1021/jo01310a046.

⁵¹ V. Bohmer, L. Merkel, U. Kunz, J. C. Soc, *Chem Commun*, (1987), p : 896-897.

⁵² Schuffenecker, L., Scacchi, G., Proust, B., Foucaut, J. F., Martel, L. B. M., (1991), *thermodynamique et cinétique chimique* Éd. Tec & doc, coll. « info chimie », p : 351.

⁵³ Sylvain A, *Chimie verte Ellipses*, 2^{ème} Edition Marketing, S.A., (1992), p 40.

⁵⁴ Sylvain A, *Chimie verte Ellipses*, 1^{ier} Edition Marketing, S.A., (2013) p 34-35.

Ce type de réactions est beaucoup utilisé industriellement pour des procédés à gros volumes, l'avantage étant le recyclage aisé du matériau catalytique. Il s'agit par exemple d'oxydes métalliques, de métaux imprégnés dans des matrices inorganiques (argiles) ou de zéolithes qui vont supporter des conditions de température et de pression très dures. Dans certains cas, les réactions sont hétérogènes du point de vue macroscopique, mais homogène d'un point de vue moléculaire, lorsque les cations métalliques responsables de l'activité vont temporairement se solubiliser et participer à la réaction avant de se redéposer sur la matrice. Dans d'autres cas, on va faire appel à un matériau nanostructuré dans lequel on séquestre un sel métallique soluble, profitant ainsi des caractéristiques pratiques de la catalyse hétérogène (séparation aisée en fin de réaction, recyclabilité élevée) et de la diversité des réactions de catalyse homogène.

II.9 Présentation des argiles :

L'argile est un sol naturel. Il s'agit plus précisément d'une roche terreuse à texture très fine étanche lorsqu'elle est sèche, plastique lorsqu'elle est humide⁵⁵, c'est une roche sédimentaire composée en grande partie de minéraux spécifiques des silicates d'alumine plus ou moins hydratés en général à structure feuilletée (phyllosilicates) ou fibreuse. Structure (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité véritable⁵⁶.

Dans la nature, l'argile est essentiellement composée de silicates d'alumine hydratée dans laquelle sont incrustés des éléments minéraux qui lui donnent sa couleur.

Ces éléments présents en quantité réduite sont des oxydes d'alumine, de titane, calcium, de magnésium, de potassium et de sodium.

II.9.1 Classification :

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- La couche tétraédrique;
- La couche octaédrique.

⁵⁵ P.Komadel, D.Schmidt, J.Madejova, B.Ciel, Appl. Clay Scientific (1990), P : 5-113.

⁵⁶ Caillère S., Henin S. et Rautureau M., « Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome2), Ed. Masson, Paris, (1982) P : 9-107-114.

Etude des Revues Bibliographiques

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches.

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles 1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro,⁵⁷ ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- Charge globale du feuillet;
- L'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes⁵⁸.

➤ **Minéraux à 7Å: (Kaolinite, Halloysite, Dombasite, ...)**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

➤ **Minéraux à 10Å: (Pyrophyllite, Illite, Montmorillonite, Saponite, ...)**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

➤ **Minéraux à 14Å: (Chlorites)**

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

➤ **Minéraux interstratifiés:**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

II.9.2 Les types :⁵⁹

Grim [00, 02] et Hughes [02] ont classé les minéraux argileux en quatre groupes principaux:

⁵⁷ Pédro .G, Les minéraux argileux , Paris, (1994), P : 665.

⁵⁸ S. Caillère, S. Hénin et M. Rautureau , Minéralogie des argiles, 2^{ème} Ed (2011), P : 710.

⁵⁹ Chiu, Y.C, Huang, L.N, Uang, C.M, Huang, J.F., Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes, Colloids and Surfaces, vol46 (1990), P: 327-337

II.9.2.1 La kaolinite:

Un minéral 1:1 (silice: gibbsite) très stable, qui ne gonfle pas, a une surface petite et une faible capacité Relativement d'absorption.

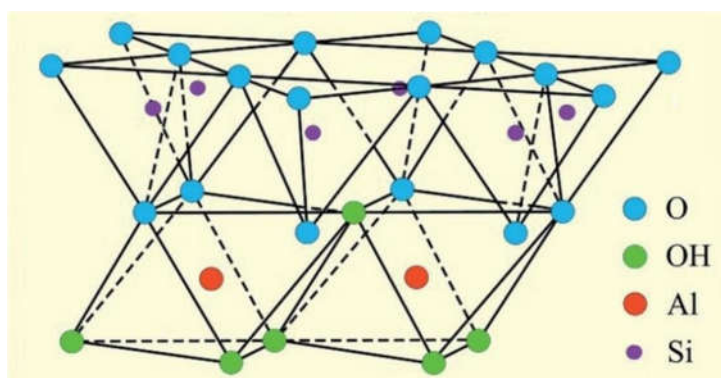


Figure II. 10 : Représentation schématique de la structure de kaolin.

II.9.2.2 Les smectites:

Sont des minéraux 2:1 (silice:gibbsite) qui gonflent au mouillage et rétrécissent au séchage, ils ont une grande surface en raison de l'accès de la solution du sol à toutes les surfaces des lamelles qui, avec la substitution isomorphe, contribue à leur capacité d'adsorption relativement élevée. Ce groupe de minéraux comprend la montmorillonite (figure II.11) et la bentonite.

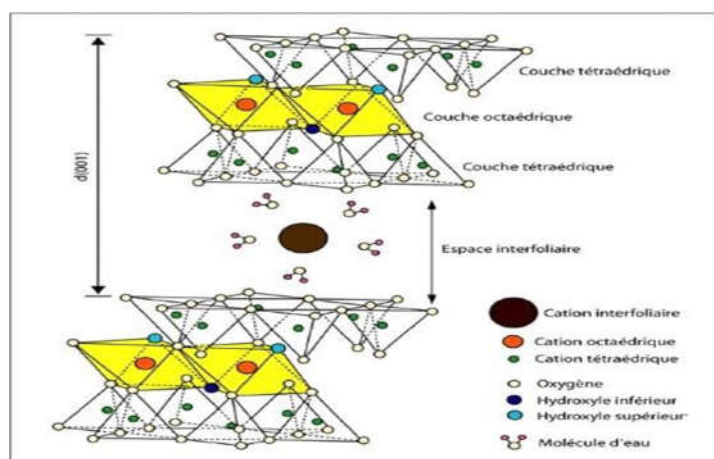


Figure II.11 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite

II.9.2.3 Illite :

Une argile 2:1 comme les smectites avec une capacité d'absorption et de gonflement/rétraction plus faible et des propriétés intermédiaires entre la kaolinite et la bentonite.

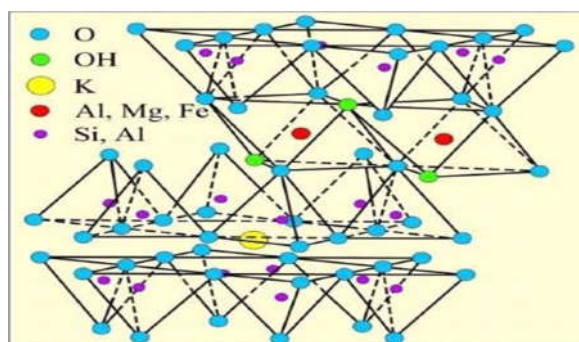


Figure II.12 : Représentation schématique de la structure de l'illite

II.9.2.4 Les chlorites:

Sont un groupe de minéraux argileux dont la structure caractéristique est constituée d'une couche de brucite alternant avec une couche de type pyrophyllite à trois feuillets. Les chlorites se présentent aussi bien en cristaux macroscopiques que microscopiques. Dans ce dernier cas, elles sont toujours mélangées à d'autres minéraux, ce qui rend très difficile la détermination de leur taille et de leur forme.

II.9.3 Argile de saïda :

La formation de l'argile de saïda dans la région du Takhemaret est révélatrice de nouvelles données ostratigraphiques, biostratigraphiques et sédimentologiques dans la lithostratigraphie, cette formation se subdivise en trois unités : inférieure argileuse, carbonate- argileuse supérieure argileuse.

Les niveaux d'ammonite découverts permettent des corrélations biostratigraphiques, avec d'autres à affinité téthysienne, les résultats obtenus sont très prometteurs l'identification de l'argile Saïdite révèle sa nature sur la tronite qui reste appartenant à la smectite.

Cette nature nontronite est due à l'utilisation à haute teneur en fer de cette source naturelle locale riche en fer pour remplacer les produits commerciaux.⁶⁰

⁶⁰ La formation des argiles de Saïda (Jurassique supérieur) dans le domaine tlemcenien oriental (Takhemaret Algérie) : données bio stratigraphique ichnologiques et sédimentologiques ;Genève ; décembre ;(2015) p : 37-40.

Ces nontronite qui constitue l'argile de Saïda appelé « Saïdite » sont des argiles montmorillonite dioctaédriques dans les quels il y'a une substitution complète du fer dans la position octaédrique (Scherma et al., 1962). Une autre étude menée par (Goodman et al. 1976) a montré une faible substitution de Si et Al dans les sites tétraédriques par des ions Fe^{+3} .⁶¹

III. Calixarène en chimie verte :

La chimie verte ,aussi appelée chimie pour le développement durable ou chimie éco-compatible ou chimie durable ,a pour but de prévenir la pollution en concevant des produits et des procédés chimiques qui permettent de réduire ou d'éliminer à la source l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses .En 1998 , Anastas et Warner ont proposé douze principes pour mettre en pratique la chimie verte , une chimie moderne et respectueuse de l'environnement .Tous ces principes visent à réduire les rejets , la quantité de matière utilisée en particulier les ressources non renouvelables , la dépense énergétique ainsi que les risques et les dangers .

Pour être vraiment verte, la chimie doit pleinement satisfaire aux douze principes .Si un seul est satisfait, on peut être très loin de la chimie verte.⁶²

III.1 Les douze principes de la chimie verte :⁶³

- Premier principe : Il est préférable d'éviter la formation des déchets plutôt que de les traiter ou de dépolluer une fois qu'ils sont formés.
- Second principe : les méthodes de synthèse doivent être conçues de façon à maximiser l'incorporation de toutes les substances utilisées au cours du procédé dans le produit final.
- Troisième principe : Concevoir des synthèses chimiques faisant appel à des réactifs et Conduisant à des produits les moins dangereux possible pour l'humanité et l'environnement.

⁶¹Mokhtari Mustapha, Identification d'une argile locale « Saïdite » application dans la synthèse de nanocomposite, Chapitre 04 : résultat et discussion, (2015), page 37,40.

⁶² Jacques Augé et Marie-Christine, Chimie verte Concepts et applications. (2016), P :4.

⁶³ Sylvain .A, Chimie verte Ellipses Edition Marketing,(2013), P : 22-27.

- Quatrième principe : Concevoir des produits chimiques moins toxiques à propriétés égales (ou meilleures).
- Cinquième principe : Limiter l'utilisation et la dangerosité des substances chimiques auxiliaires.
- Sixième principe : Minimiser la dépense énergétique.
- Septième principe : Quand c'est techniquement et économiquement réalisable, il faut utiliser des matières premières renouvelables plutôt qu'épuisables.
- Huitième principe : Eviter d'utiliser des groupements temporaires tels que des groupements protecteurs, activateurs, auxiliaires chiraux ou autres.
- Neuvième principe : Utiliser des catalyseurs sélectifs plutôt que des réactifs stœchiométriques.
- Dixième principe : Concevoir des produits chimiques qui se dégradent après utilisation.
- Onzième principe : Analyser en continu pour éviter la pollution inutile.
- Douzième principe : Limiter les risques d'accidents.

III.2 La synthèse des calixarènes en chimie verte :

La synthèse des calixarènes peut se faire classiquement en chauffant à haute température pendant quelques heures et en utilisant divers solvants en grande quantité. La synthèse plus verte peut être effectuée avec la synthèse assistée par micro-ondes et la méthode sans solvant où ces deux méthodes peuvent réduire le temps de réaction, la consommation d'énergie le solvant et les déchets avec un pourcentage de rendement plus élevé que celui de la méthode de synthèse conventionnelle rendre la synthèse des calixarènes oligomères cycliques et de leurs dérivés.

La demande mondiale de procédés et de produits chimiques respectueux de l'environnement nécessite le développement d'approches nouvelles et rentables de prévention de la pollution. L'un des concepts les plus attrayants en chimie pour la durabilité est la chimie verte, qui est l'utilisation d'un l'ensemble de principes qui réduit ou élimine l'utilisation ou la génération de substances dangereuses dans la conception, la fabrication et les applications de produits chimiques. Bien que certains principes semblent relever du bon sens, leur utilisation combinée en tant que cadre de conception nécessite fréquemment la reconception de produits ou de procédés chimiques. Il convient de noter que le développement rapide de la chimie

verte est dû à la reconnaissance que les produits et procédés respectueux de l'environnement seront économiques à long terme.⁶⁴

III.3 Toxicité des calixarènes :

Jusqu'en 2000, peu de recherches systématiques avaient été menées sur la toxicité des calixarènes que se soit au niveau cellulaire ou in vivo. Un bref rapport dans une revue de Gutsche en 1985 a déclaré que les calixarènes n'avaient montré aucune activité dans le test d'Ames. Dans les résumés d'ISSC 2000. Perret et al. ont noté que certains dérivés de calix[4]arénephosphonate ne présentaient aucun effet sur la croissance cellulaire des fibroblastes humains. Dans le même résumé, les auteurs ont noté que des vésicules géantes à base de dérivés amphiphiles de phosphonatocalix[4]arène pouvaient fusionner avec les membranes cellulaires des fibroblastes humains sans provoquer la mort cellulaire. Plus récemment, Shahgaldian et al. ont rapporté que des nanoparticules lipidiques solides à base de dérivés amphiphiles de calix[4]arène ne montrent aucun effet hémolytique à des concentrations allant jusqu'à 300 mg/l. De la même manière. Da Silva et al. dans une publication récente ont montré que pour une série. Jusqu'à présent, les calixarènes ont montré un degré remarquable de non-toxicité. Au vu de ces propriétés, les calixarènes et leurs dérivés ont un potentiel élevé pour une large gamme d'applications biopharmaceutiques qui commencent seulement à être étudiées.⁶⁵

⁶⁴ Anonymous <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr0783784>.

⁶⁵ E.Da Silva , A.N. Lazar, A.W. Coleman..Biopharmaceutical p3-20. applications of calixarènes.. vol 14, issue1 (2004).

I. Les techniques expérimentales :

Dans ce chapitre on décrit les différentes techniques expérimentales qui sont utilisées pour réaliser ce travail.

I.1 Spectroscopie infrarouge IR :

I.1.1 Définition :

Spectroscopie infrarouge c'est une absorption du rayonnement infrarouge, la région infrarouge utilisée dans la plupart des cas en spectroscopie IR va de 2,5 μm à 16 μm . Les pics d'absorption infrarouge sont généralement repères par leur nombre d'onde (cm^{-1}), c'est-à-dire le nombre de crêtes d'onde par centimètre.

La conversion de la longueur d'onde (en μm) en nombre d'onde (en cm^{-1}) est :
 $\nu = 10000 \div \lambda$.

Par conséquent, la région d'IR habituellement utilisée va de 4000 cm^{-1} à 625 cm^{-1} . Plus le nombre d'onde est grand, plus la longueur d'onde est petite, plus la fréquence et énergie impliquée sont élevées. Le rayonnement infrarouge est un rayonnement d'énergie relativement réduite .d'environ 8 à 50KJ/mol .cette énergie est trop faible pour provoquer une excitation électronique, mais correspond tout juste aux énergies d'élongation et de déformation, appelées la vibration de liaison⁵.

I.1.2 Principe de base de l'infrarouge :

L'infrarouge est une énergie électromagnétique regroupant les longueurs d'onde comprise entre 0.8 et 100 μm et qui est divisée en proche infrarouge 0.8 - 2.5 μm , moyen infrarouge 2.5 - 25 μm et l'infrarouge lointain 25 -100 μm ⁶.

Bien que la spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge puisse être utilisée pour l'observation de spectre de rotation ou même de spectre électronique.

L'énergie de vibration de la molécule excitée par le rayonnement infrarouge peut s'accroître par absorption d'un photon incident dont l'énergie $h\nu$ est égale à la différence d'énergie entre deux niveaux de vibration quantifiés chacun par un nombre quantique n .Cette absorption

⁵ Alyn William Johnson, « Invitation à la chimie organique », (2003) p : 371.

⁶ Carole La Pointe-Vignola-Jean Amiot « Science et technologie du lait » transformation du lait, (2002) p : 64.

d'énergie se traduit par un affaiblissement des faisceaux incident aux énergies, donc aux fréquences de vibration correspondantes. Les transitions les plus probables, appelées vibration fondamentales, correspondent au passage des niveaux fondamentale $n=0$ vers le niveau excité $n=1$. Lorsque la différence entre les nombres quantiques de vibration est supérieure ou égale à 2, les transitions sont dites harmoniques ou de combinaison.

Leurs fréquences se trouvent le plus souvent dans le domaine proche infrarouge et elles sont de faibles intensités par rapport aux bandes fondamentales.

Dans le cas le plus simple d'une molécule diatomique A-B, la seule vibration possible est une élongation le long de l'axe qui relie les deux atomes. Cette vibration ressemble à l'oscillation entre deux corps A, B de masse respective m_A et m_B connectées par un ressort de raideur K. La fréquence de l'oscillation peut être déterminée en première approximation par l'équation suivante⁷:

$$\nu \text{ (Hz)} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Avec:

K: la constante de force de l'oscillateur.

μ : masse réduite: $1/\mu = 1/m_A + 1/m_B$

I.1.3 Les modes de vibration :

Des molécules linéaires et non linéaires formées de N atomes possèdent respectivement $3N-5$ et $3N-6$ fréquences de vibration dites fondamentales. Les vibrations les plus étudiées sont les vibrations de valence (symétriques ou stretching et asymétrique) et les vibrations de déformations angulaires⁸.

L'appareil utilisé dans notre synthèse : JASCO FT/IR-4200. Université d'Oran-Essenia
Laboratoire de synthèse organique appliqué.

I.2 Résonance magnétique nucléaire :

I.2.1 définition :

La spectroscopie RMN utilise les propriétés magnétiques des noyaux de certains isotopes de spin non nul, les principaux types de spectre sont ceux du proton ^1H et carbone

⁷ John. Lynch, « analyse physico-chimique des catalyseurs industriels manuel pratique de caractérisation » (2001), p :244.

⁸ Marcel Chavanne, organique expérimentale; modulo éditeur(1998), p :413.

¹³C. Les spectres de ¹H-RMN sont les plus simples, ils fournissent trois principaux types de renseignement :

- le déplacement chimique qui caractérise la position du signal dans le spectre apporte de renseignement sur l'environnement des protons.
- l'interaction permet de déterminer le nombre de proton qui correspond à chaque signal.
- Le couplage reflète les relations entre les groupes de protons voisinage.

I.2.2 Principe simplifié de la RMN du proton: ¹H –RMN

Les noyaux des atomes hydrogènes se comportent comme de petits aimants car ils possèdent un moment magnétique de spin. Les vecteurs champs magnétiques associés aux noyaux sont dirigés dans toutes les directions de l'espace. L'application d'un champ magnétique puissant à une population de proton entraîne l'alignement des vecteurs champs magnétiques des protons selon deux directions : l'une parallèle (proton de spin 1/2) l'autre antiparallèle à (proton de spin -1/2). Ces deux orientations sont d'énergie voisines et donc d'abondance comparable.

L'apport d'énergie $\Delta E = h \nu$ à un tel système entraîne l'excitation d'une partie des protons d'état de spin +1/2 au niveau -1/2.

Le retour à l'état initial des protons excités est dénommé relaxation. Selon l'environnement, les protons absorberont pour des valeurs d'énergies différentes⁹.

I.2.3 Déplacement chimique :

Les moments magnétiques nucléaires interagissent avec le champ magnétique local celui-ci peut être différent du champ appliqué, car ce dernier induit un moment angulaire orbital électronique (c'est-à-dire la circulation de courants d'électrons) qui crée un champ supplémentaire δB au niveau des noyaux. Ce champ supplémentaire est proportionnel au champ appliqué et l'on écrit généralement :

$$\delta B = - \sigma B$$

Où la quantité sans dimensions σ , appelée constante d'écran du noyau (habituellement positive, σ peut aussi être négative). L'intensité du champ appliqué à induire un courant d'électrons, et donc l'intensité du champ magnétique local vu par le noyau, dépend jusqu'au

⁹ H.Galons, « Chimie organique », Ed : 3, (2007) p : 70.

moindre détail, de la structure électronique près de ce noyau, de sorte que des noyaux appartenant à des groupes chimiques différents .il est très difficile de calculer une valeur faible de la constante d'écran, mais les tendances en sont parfaitement comprises¹⁰.

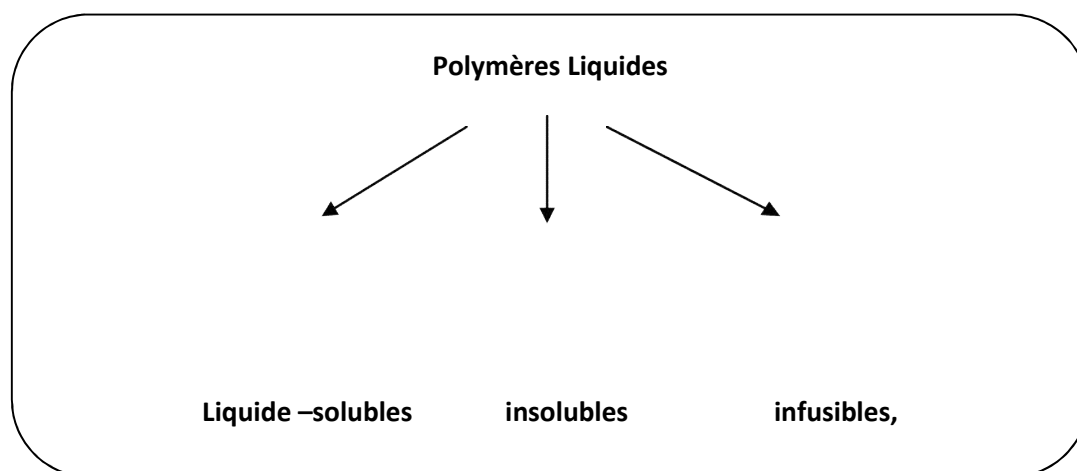
I.2.4 La spectroscopie RMN des polymères :

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) constitue maintenant un des outils les plus puissants d'élucidation des structures chimiques.

Dans le cas des polymères en solution, elle permet d'accéder facilement à des informations structurales essentielles (microstructure, tacticité, distribution des motifs).

Cependant, l'utilisation de la RMN en phase liquide semble être limitée aux polymères liquides ou solubles. En fait, un grand nombre de polymères insolubles sont « gonflables » dans des solvants adéquats et peuvent être étudiés par cette technique. Seuls les polymères infusibles et «non gonflables».

La spectroscopie RMN est outil très puissant d'élucidation des structures chimiques des polymères (en solution, isolable gonflables et même les polymères infusibles non gonflables).



Nous avons résumé ci-dessous l'apport de la RMN pour l'étude des polymères.

Cette technique permet :

- une bonne connaissance de la microstructure (acticité du squelette, extrémités de chaîne, anomalie structurale, stéréorégularités...);

une bonne compréhension des mécanismes réactionnels (polycondensation, polymérisation, dégradation...) qui peuvent gouverner la polymérisation, d'une part et, d'autre part, permettent l'établissement de relations fiables microstructures/propriétés physiques et propriétés

¹⁰ Peter William Atkins , Julio de Paula ,« chimie physique», 2004, page : 585.

Partie Expérimentale

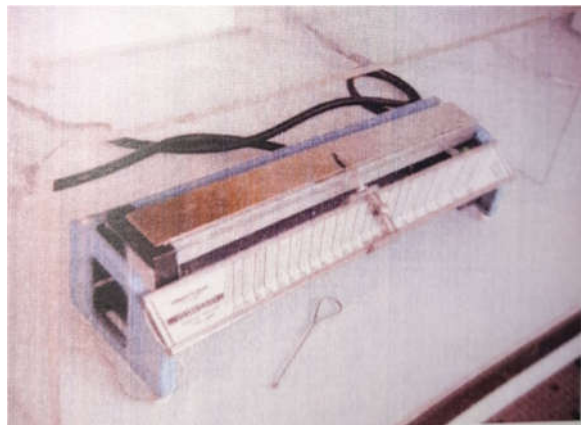
mécaniques, compte tenu de la grande sensibilité de détection et de la grande résolution spectrale des spectromètres à haut champ.

Depuis quelques années se développe, pour les polymères, la RMN du carbone 13 hautes résolutions dans les solides. Si la RMN du carbone 13 haute résolution dans les liquides, qui permet de faire correspondre, à chaque carbone d'une molécule en solution, un pic du spectre, constitue une source d'information prodigieuse, obtenir le même résultat pour un composé en phase solide n'est pas aussi immédiat. Cependant cette technique s'est révélée intéressante pour :

- la détermination de structures de polymères tridimensionnels insolubles ;
- l'étude de l'organisation en phase solide dans les polymères. En particulier il est possible d'étudier :
 - Les conformations et configurations du squelette carboné de la chaîne,
 - La structure cristalline montrant le polymorphisme, les zones amorphes et cristallines et des zones intermédiaires dans les polymères semi-cristallins,
 - La compatibilité des mélanges de polymères¹¹.

I.3 Banc kofler :

Le banc kofler est un appareil hors ligne pour la microscopie en ce que le banc contient une bande métallique avec un gradient de température allant de 50°C à 260°C . La température est contrôlée en plaçant un échantillon à un certain endroit du banc et après chauffage l'échantillon est examiné au microscope optique⁸.



¹¹ Roussel .J.C. – « Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire ». P 2 880 (1996).

Traité Analyse et Caractérisation, vol. P4.

⁸ Stephen .R.Byen and all ; Solid-state properties of pharmaceutical materials, Ed 2017,p 144

Figure I.1: Appareil de banc kofler.

I.4 Montage de Dean-Stark :⁹

Est un montage de chauffage à reflux pour séparer l'eau du mélange réactionnel. Il a été inventé par Ernest Woodward Dean et David Dewey Stark en 1920.

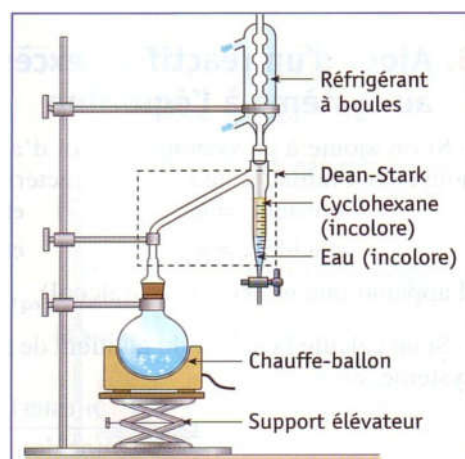


Figure I.2 : Montage de Dean-Stark

I.5 Titrage :

Le titrage est une méthode analytique utilisée pour déterminer la quantité exacte d'une substance en faisant réagir cette substance avec une quantité connue d'une autre substance. La réaction terminée d'un titrage est généralement indiquée par un changement de couleur ou une mesure électrique. Une réaction de neutralisation acide /base produira du sel et l'eau. Dans un titrage acide-base, la réaction de neutralisation entre l'acide et la base peut être mesurée avec un indicateur de couleur ou un ph-mètre. Dans cette expérience, un indicateur de couleur phénolphtaléine sera utilisé.¹⁰

⁹ Jonathan Clayden, Stuart Warren, Nick Greeves, chimie organique, De Boeck Université, (2003), p :49

¹⁰ M.Orgla guerrerop.p, The candian journal of chiminal engineering ; vol98 (2019) , p : 36 .

II. Synthèse et analyse

Notre synthèse est réalisée au niveau de notre laboratoire de chimie organique.

II.1 : Introduction :

La synthèse des arènes de calix[n] 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.¹¹

Ce chapitre décrit la synthèse et l'estérification des oligomères phénoliques préparées ainsi que leur caractérisation par les techniques physicochimiques.

Ces analyses se font par deux méthodes :

A- analyse physicochimique (IR, RMN ¹H, RMN ¹³C).

B- analyse bactériologique (pour déterminer l'effet des oligomères synthétisées sur les bactéries indicatrice de contamination dans l'eau).

Cela nous permet de déterminer et d'optimiser les meilleures conditions d'expression afin trouver la meilleure méthode et les meilleures conditions et travailler avec des produits non toxiques qui donnent un bon rendement pour mettre en œuvre le concept de « chimie verte ».

II.2 Les principaux matériels utilisés :

- Agitation (magnétique et chauffage)
- Ampoule à brome
- Bécher
- Ballon (tricol),
- Bain marie
- Barreaux magnétiques
- Balance
- Cristalliseur
- Entonnoir
- Support
- Erlen Mayer
- Dean- Stark
- Réfrigérant à reflux

¹¹ Ratnaning Eko Sradjono and rahmi rachmawati, Green synthzsis of oligomer calixarene,(2017) ;p :81.

Partie Expérimentale

- Thermomètre
- Verre de monte

II.3 Réactifs et produits utilisés :

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

Tableau II.1: les principaux produits utilisés.

Produit	T° de fusion	T° d'ébullition	Solubilité et miscibilité	Masse volumique	Source
Acétone	94,6°C	56,05°C	Miscible à l'eau et l'éthanol	0,78g.cm ⁻³	Biochemopharm (Canada)
Formaldéhyde	92°C	19°C	Soluble dans l'eau	0,8 g.cm ⁻³	Biochemopharm (Germany)
Acide chlorhydrique(35%-38%)	30°C	48°C	Miscible à l'eau	1,19g.cm ⁻³	Biochemopharm
DMSO C ₂ H ₆ OS	18,5°C	190°C	Miscible à l'eau	1,1 g.cm ⁻³	Riedel-dehaen
Méthanol CH ₃ OH	98°C	65°C	Miscible à l'eau et acétone	0,79 g.cm ⁻³	Biochemopharm
Chloroforme CHCl ₃	64°C	62°C	Non miscible à l'eau	1,48g.cm ⁻³	Riedel-dahaen
THF	108,5C	66°C	Miscible à l'eau	0,89 g.cm ⁻³	Riedel-dahaen
Tétrachlorométhane CCl ₄	-23°C	76,72°C	Soluble dans le chloroform	1,59 g.cm ⁻³	Riedel-dahaen
Dichlorométhane CH ₂ Cl ₂	-95,1°C	40°C	Miscible avec la majorité des solvants organiques	1,33g.cm ⁻³	Riedel-dahaen
Ethanol	114,1°C	78,37°C	Soluble et miscible dans l'eau	0,79 g.cm ⁻³	Biochemopharm
Acide sulfurique H ₂ SO ₄	10,3°C	337°C	Miscible à l'eau	1,19g.cm ⁻³	Biochemopharm

II.4 Les monomères utilisés :

II.4.1 Le formaldéhyde :

Est un gaz qui, lorsqu'on le réfrigère se condense pour devenir un liquide bouillant à -19°C .

Les vapeurs d'eau et le formaldéhyde se condensent pour donner du formol, pour la fabrication des oligomères, nous avons employé des solutions contenant 36 % en poids de formaldéhyde.

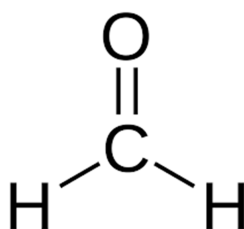


Figure II.1 : Structure moléculaire du monomère formaldéhyde.

II.4.2 L'acide salicylique :

Est une poudre blanche de point de fusion $158-161^{\circ}\text{C}$, densité $D=1,44\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, masse molaire $M=138,122\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, acidité ($\text{p}K_a$)=3,00.

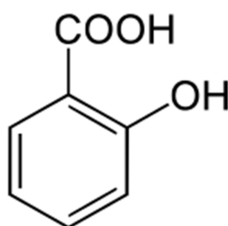


Figure II.2 : structure moléculaire du monomère ortho-acide salicylique.

II.4.2.1 Test de solubilité sur l'acide ortho-salicylique :

0,03g d'acide ortho-salicylique dans 1,5ml de solvant.

Tableau II.2 : Test de solubilité de l'acide ortho-salicylique.

Solvants	CCl_4	CHCl_3	CH_2Cl_2	Acétone	EtOH	THF	DMSO
Solubilités	Insoluble	insoluble	Insoluble	Soluble	soluble	Soluble	soluble

II.4.2.2 Caractérisation d'O-A :

II.4.2.2.1 Spectre IR du monomère O-A :

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

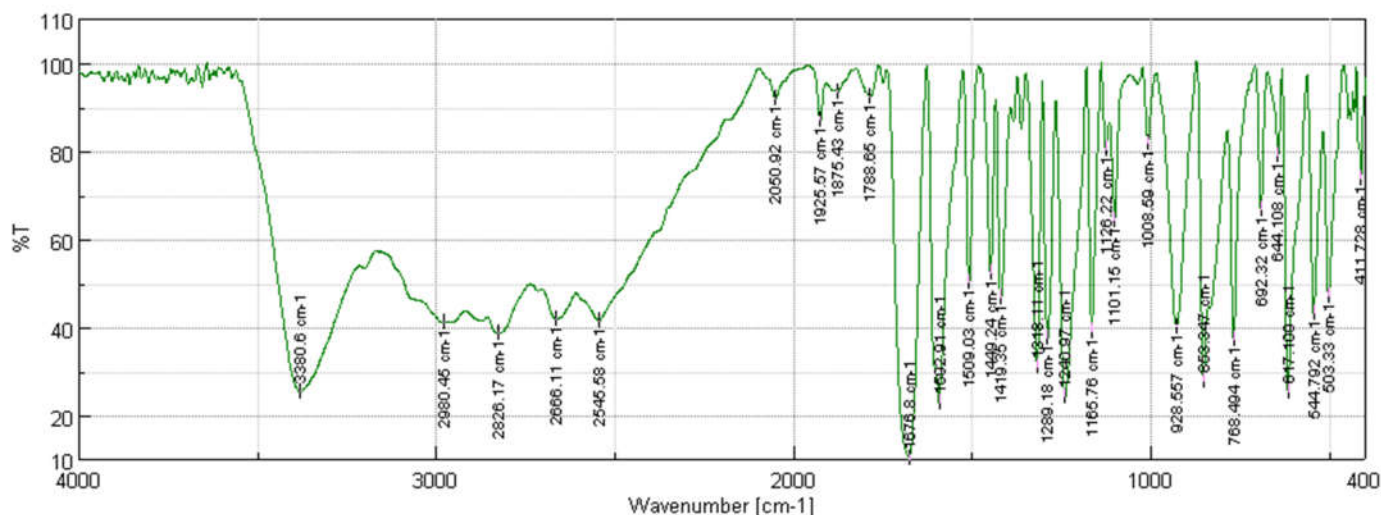


Figure II.3: spectre IR du O-A

Le « tableau » représente les principales bandes d'absorption caractéristiques de notre monomère O-A et de leurs attributions :

Tableau II.3 : Principales bandes d'absorption caractéristiques de l'acide O-A.

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3380.6 (large)	Vibration d'élongation du groupement O-H (alcool)
2980	Vibration d'élongation du groupement O-H(acide carboxyle)
2545.28	Vibration de la liaison (-C -H) aromatique
1788.65	Vibration d'élongation du groupement C=O
1602	Vibration de la liaison (-C=C-) aromatique.
853.347	Vibration de déformation position para substituée

- La bande large entre 3380.6 cm⁻¹ qui correspond à la fonction (-OH) elle est attribuable à la présence d'acide carboxylique.
- La position de la bande d'absorption entre 2980-2545.28cm⁻¹ qui correspond

à la présence -OH d'alcool.

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

II.4.2.2.2 Analyse par spectroscopie RMN :

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

II.4.2.2.2.1 RMN ¹H d' O-A

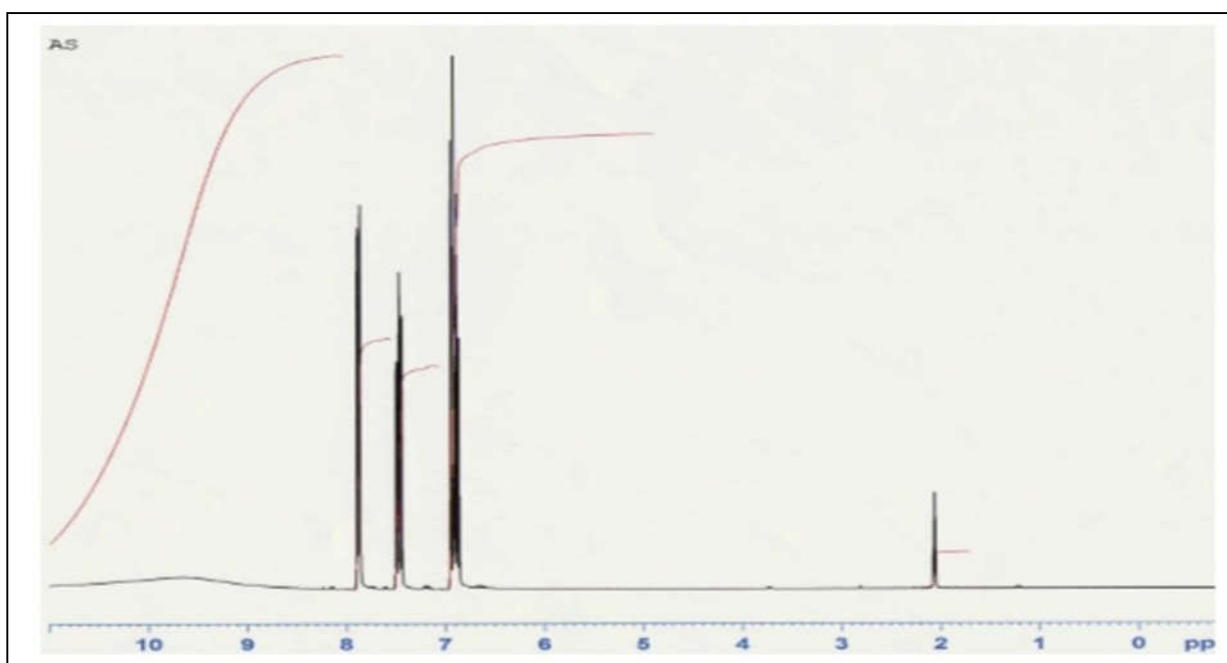


Figure II.4. Spectre RMN- 1 H du monomère O-A.

Tableau II.4. Les déplacements chimiques des différents protons sont donnés dans le tableau

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

II.4.2.2.2 RMN ^{13}C d' O-A

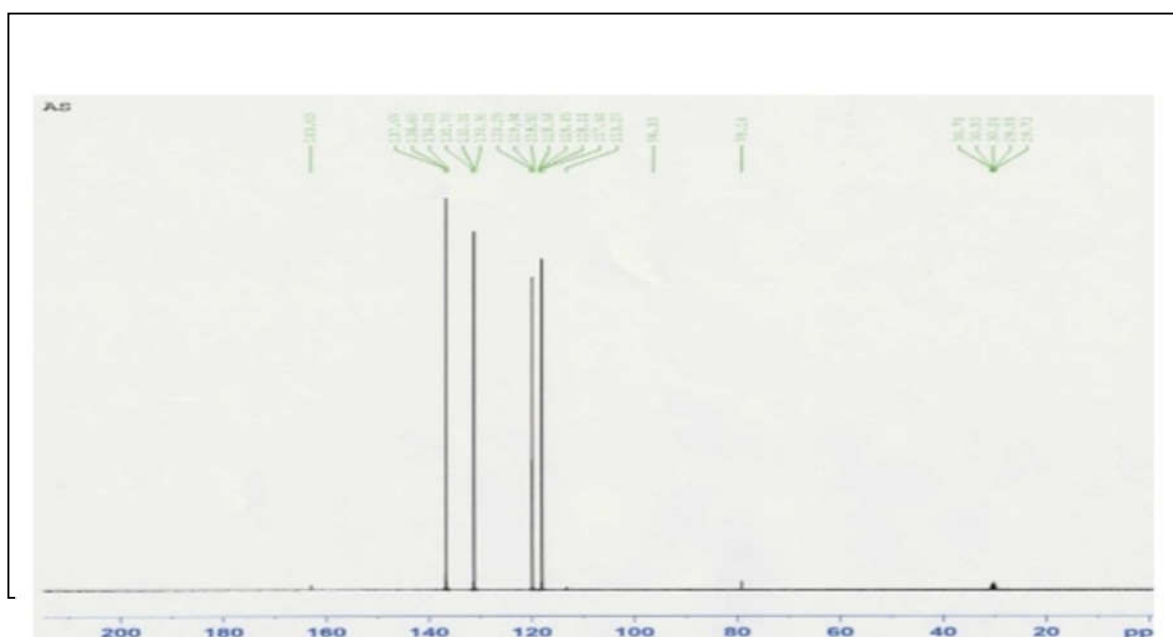


Figure II.5 : Spectre RMN- ^{13}C du monomère O-A

Tableau II.5 : Présente les déplacements chimiques des différents carbones du monomère O-A

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

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

II.4.3 L'acétone :

Est un liquide transparent, très inflammable et volatil, utilisé comme solvant et intermédiaire de synthèse bouillant à 56°C . Son point de fusion est -95°C , masse volumique : 784kg/m^3 masse molaire : $58,08\text{g/mol}$.

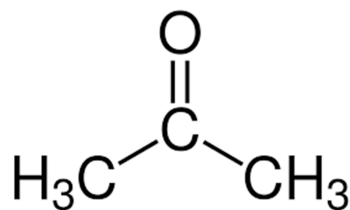


Figure II.6 : structure moléculaire du monomère l'acétone.

II.5 synthèse et caractérisation physico-chimiques des macromolécules:

II.5.1 Etude de la synthèse d'un polymère cyclique :

II.5.1.1 Etude des facteurs ; rapport molaire et température sur le polymère

O-A/F :

II.5.1.1.1 Application à 25°C :

Dans quatre flacons propres et secs, nous mettons chacun (0.5M) d'acide orthohydroxybenzoïque et en séquence (2M, 1M, 0.5M, 0.25) de formaldéhyde et deux gouttes d'acide chloridrique, nous mélangeons et réchauffons à l'aide d'un agitateur magnétique avec chauffage (maintien à 25°C) pendant un temps bien défini. puis on plonge le contenu de flacon dans un bécher contenant une eau chaude pour éliminer le monomère. Puis on filtre le produit brut et on le sèche à l'aide de l'étuve maintenu à 100°C.

II.5.1.1.1.1 Test de solubilité sur les produits à 25°C:

0.02g de produit dans un 1ml de solvant.

Tableau II.6 : test de solubilité sur les produits à 25°C.

Solvants	CCl ₄	CHCl ₃	MetOH	acétone	EtOH	THF	DMSO
AF1	Insoluble	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
AF2	Insoluble	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
AF3	Insoluble	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
AF4	Insoluble	Insoluble	Soluble	soluble	soluble	soluble	Soluble

Tableau II.7 : évolution du rendement de la réaction de polymérisation d'O-A/F selon les rapports molaires.

Rapport molaire O/F	0.2	0.5	1	2
---------------------	-----	-----	---	---

Partie Expérimentale

Rendement%	14.1	16.6	31.21	19.1
Rendement après lavage %	13.7	15.45	30.39	18.02

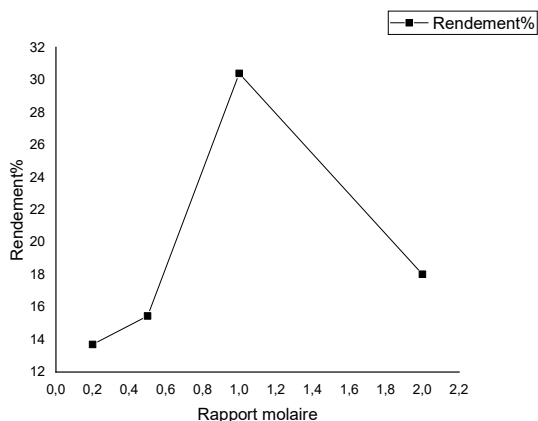


Figure II.7: évolution du rendement de la réaction de polymérisation d'O-A/F en fonction des rapports molaires à 25°C.

II.5.1.1.2 Application à 50°C :

Dans quatre flacons propres et secs, nous mettons chacun (0.5M) d'acide ortho hydroxybenzoïque et en séquence (2M 1M 0,5M 0.25M) de formaldéhyde et trois gouttes d'acide chlorhydrique, nous les mélangeons et les réchauffons à l'aide d'un agitateur magnétique avec chauffage (maintien à 50°C) pendant un temps bien défini. Puis on laisse le contenu du flacon dans un béccher contenant une eau chaude pour éliminer le monomère puis nous filtrons les produits bruts et les séchons à l'aide de l'étuve maintenu à 100°C.

II.5.1.1.2.1 Test de solubilité sur les produits à 50°C :

0.02g de produit dans un 1ml de solvant.

Tableau II.8 : test de solubilité sur les produits à 50°C

Solvants	CCl ₄	CHCl ₃	MetOH	Acétone	EtOH	THF	DMSO
AF1	Insoluble	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
AF2	Insoluble	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
AF3	Insoluble	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
AF4	Insoluble	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble

Tableau II.9 : évolution du rendement de la réaction de polymérisation d'O-A/F selon les rapports molaires

Rapport molaire O/F	0.2	0.5	1	2
Rendement%	27.8	27.5	34.3	51.6

Partie Expérimentale

Rendement % après lavage	26.4	26	33.5	50.5
-----------------------------	------	----	------	------

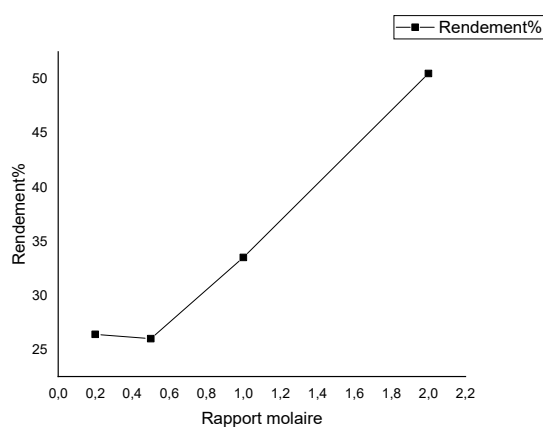


Figure II.8 :évolution du rendement de la réaction de polymérisation d'O-A/F en fonction des rapports molaires à 50°C.

II.5.1.2 Discussion :

Sur la base des résultats présentés dans les deux tableaux , nous remarquons que l'évolution du rendement du produit obtenu est affectée par le changement du rapport molaire , chaque fois que le rapport molaire est augmenté ,le rendement devient meilleur spécialement lorsque $O/F \geq 1$. L'augmentation de la température affecte le rendement et le temps de réaction .Ainsi, lorsque la température était de 50°C, le rendement devient meilleur que le rendement obtenu lorsque la température était de 25°C.

On peut donc dire que le facteur de température influent, et la majorité des produits se forme, et cela est confirmé par la littérature.

II.5.1.3 Conclusion :

En raison des résultats et des différences relatives dans les rendements obtenus à partir les cas précédemment étudiés et liés aux changements que nous avons apportés au niveau du rapport molaire et de la température, nous avons choisi dans la suite de notre étude expérimentale d'appliquer au mieux ces résultats à la synthèse.

II.5.2 Mode opératoire :

II.5.2.1 Synthèse et caractérisation des polymères O-AF₂ linéaire :

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux : on introduit 0,05 moles d'acide salicylique (fluka), 0,075 moles de formaldéhyde (biochem) 36% et 10ml d'eau distillée ; La température est réglée à 85°C, on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 15 min et, avec une ampoule on ajoute une quantité catalytique de NH₄OH 34%, ensuite on laisse le mélange agité pendant 4 heures.

On observe la séparation des deux phases : Une phase organique visqueuse de couleur jaune claire et une solution transparente de pH basique, on récupère le polymère, ensuite on le lave plusieurs fois avec de l'eau froide pour éliminer les traces des produits qui n'ont pas réagi ainsi que le catalyseur et, on lave une deuxième fois avec l'eau chaude pour éliminer les traces de l'acide salicylique qui n'a pas réagi.



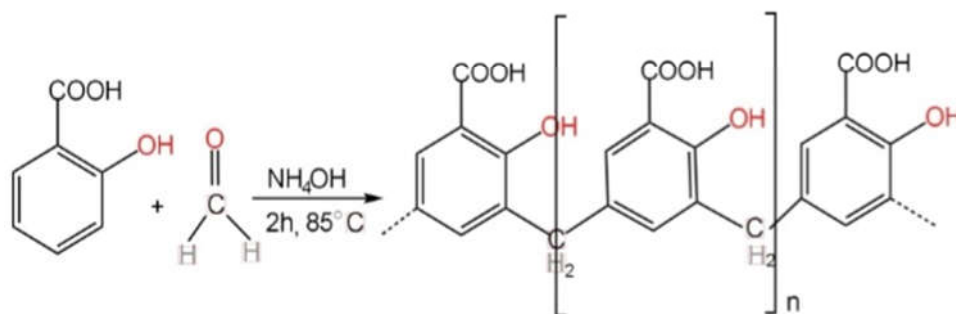
Figure II.9 : montage expérimentale de la synthèse du polymère O-AF₂.

Nous avons purifiées le produit de synthèse par l'utilisation de l'acétone comme solvant et CCl₄ comme non solvant ; ce solvant a été choisi après le test de solubilité qui est mentionné au tableau ci-dessus. Ensuite nous avons récupéré le produit par filtration sous vide. Le polymère est séché à l'air libre, broyé et tamisé enfin, on obtient une poudre blanche

polymère (O-AF₂ linéaire).

Après le test à l'aide du ban-kofler on a trouvé la T^{ure} de fusion de notre polymère est de 150.2°C

II.5.2.1.1 Schéma de la réaction :



II.5.2.1.2 Test de solubilité :

Tableau II.10 : test de solubilité sur le polymère O-AF₂ linéaire

Solvants	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	acétone	EtOH	THF	DMSO
Solubilités	Insoluble	insoluble	Insoluble	soluble	Soluble	Peut soluble	Soluble

➤ Calcul du rendement :

$$R = (m_{\text{exp}} / m_{\text{thé}}) * 100 \quad \text{avec : } m_{\text{exp}} = 8.7\text{g}$$

$$M_{\text{théo}} = 12,26\text{g}$$

Avec un rendement égale à : 70.96%

II.5.2.1.3 Caractérisation du polymère O-AF₂ linéaire :

II.5.2.1.3.1 spectre IR du polymère O-AF₂ linéaire :

Partie Expérimentale

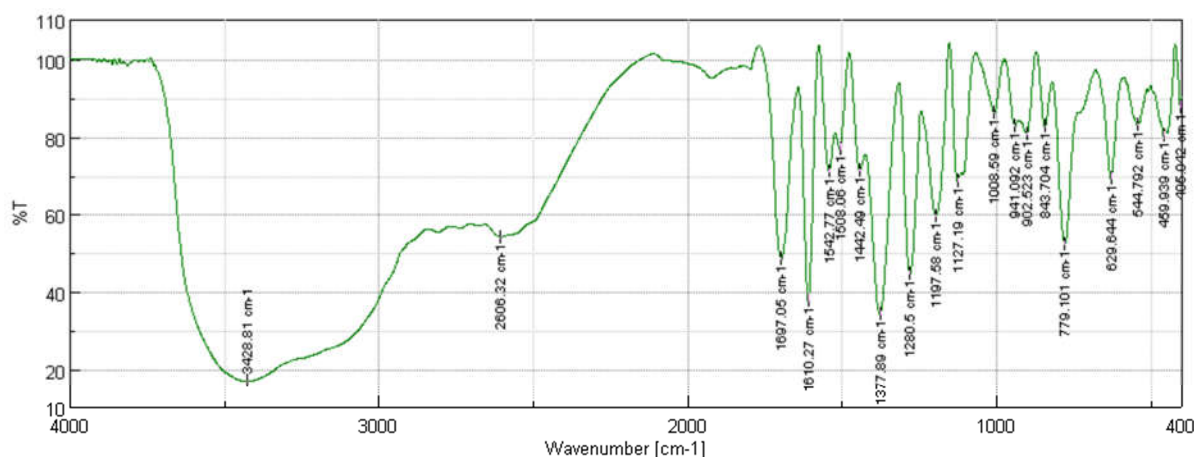


Figure II.10 : spectre IR du O-AF2 linéaire

Le spectre IR dans la figure II.10 montre des bandes d'absorptions caractéristiques IR de la macromolécule, et leurs attributions sont représentées dans le tableau II.11.

Tableau II.11 : différentes bandes d'absorption IR de la macromolécule O- AF₂ linéaire et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3428.81 (large)	Vibration d'élongation de la liaison O-H de l'alcool
3000-3300	Vibration d'élongation de la liaison O-H (acide carboxylique)
2606.32	Vibration d'élongation du C-H aromatique.
1697.09	Vibration du groupement C=O (acide carboxylique)
1610.27	Vibration d'élongation de la liaison (-C=C-) aromatique
1442.49	Vibration de déformation cisaillement du pont méthylène -CH ₂ -
1377.89	Vibration d'élongation de la liaison C-O de l'alcool
843.704	Vibration de déformation position para substituée
779.101	Vibration de déformation position ortho substituée

➤ La bande vers cm⁻¹ qui correspond à la fonction (-OH) elle est attribuable à la présence de alcool.

➤ La position de la bande d'absorption entre 3000-3300 cm⁻¹ qui correspondent à la présence -OH d'acide carboxyle.

➤ La présence de la bande d'absorption vers cm-1 qui correspond la vibrationde

la liaison C=O d'acide carboxylique.

➤ La présence de la bande d'absorption vers $1442.49 - 1418.39 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la présence du pont méthylène qui confirme la formation du polymère.

II.5.2.1.3.2 Spectre RMN du polymère O-AF₂ linéaire :

Les résultats de l'RMN du polymère O-AF₂ linéaire sont montrés respectivement dans le tableau II.12 et les spectres sont montrés dans la figure II.11

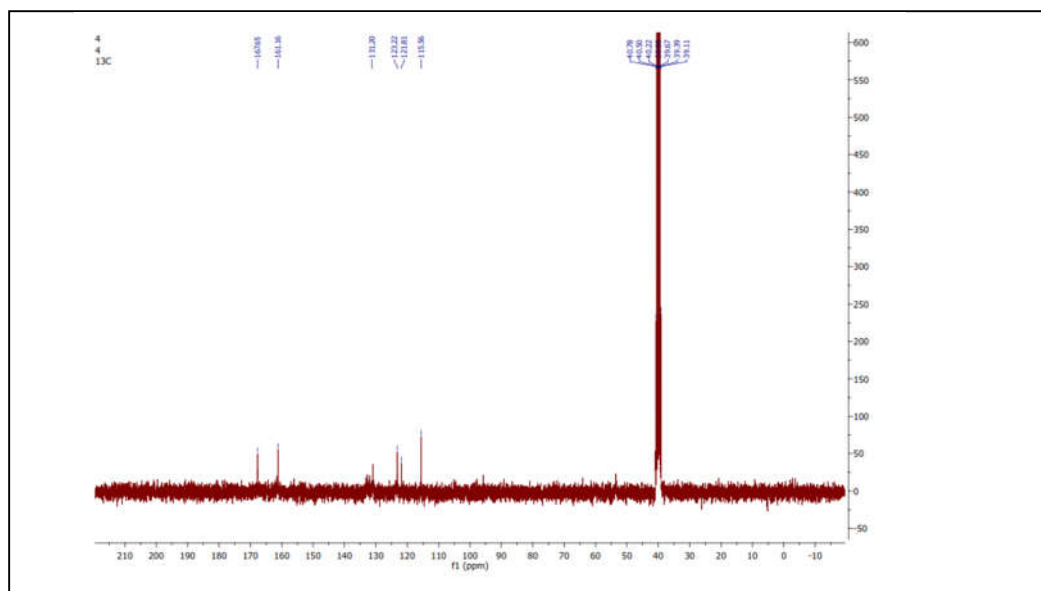


Figure II.11: spectre RMN ¹³C du polymère O-AF₂ linéaire

Tableau II.12 : déplacement chimique des différents carbones présents dans le polymère O-AF₂ linéaire

δ (ppm)	Attribution
161.16 - 167.65	-COOH
115 - 131	-CH aromatique (ortho, méta, para)
39.11 - 40.78	-CH ₂ - proton du pont

II.5.2.1.4 Synthèse du polymère O-AF du différent quantité de catalyseur% :

Nous avons fait la même synthèse avec le même rapport molaire ;on fait varier la quantité de catalyseur (NH_4OH) .

Tableau II.13. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur NH_4OH utilisé (homogène) :

<i>Exp</i>	<i>réaction₁</i>	<i>réaction₂</i>	<i>réaction₃</i>
Quantité de catalyseur %	32	34	36
Rendement %	64.24	70.96	82.39

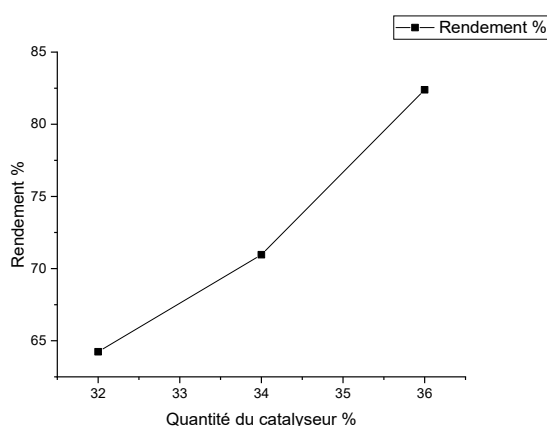


Figure II.12 : Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur NH_4OH utilisé (homogène) :

II.5.2.2 Synthèse et caractérisation des polymères O-AF₃ cyclique :

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux et un DeanStarck : on introduit 0,5 moles d'acide salicylique (6.9 g) (fluka), 0.1 moles de formaldéhyde (27.6 ml) (biochem) 36%;

La température est réglée à 70°C, avec une ampoule à brome on ajoute une quantité catalytique de HCl 34%, ensuite on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 08 heures.

On récupère le polymère, ensuite on le lave plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude pour éliminer les traces des produits qui n'ont pas réagi (l'acide salicylique restant) ainsi que le catalyseur et, puis nous avons fait la purification avec l'acétone. Après le test à l'aide du ban-kofler on a trouvé la T^{urc} de fusion de notre polymère est de 179°C.

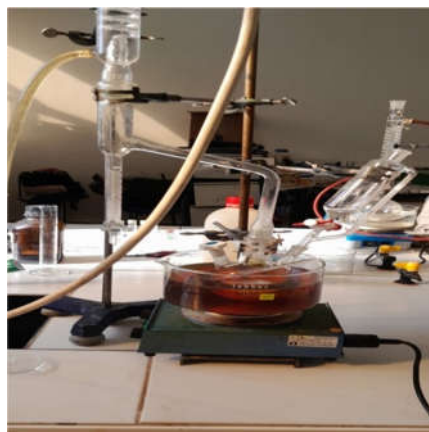
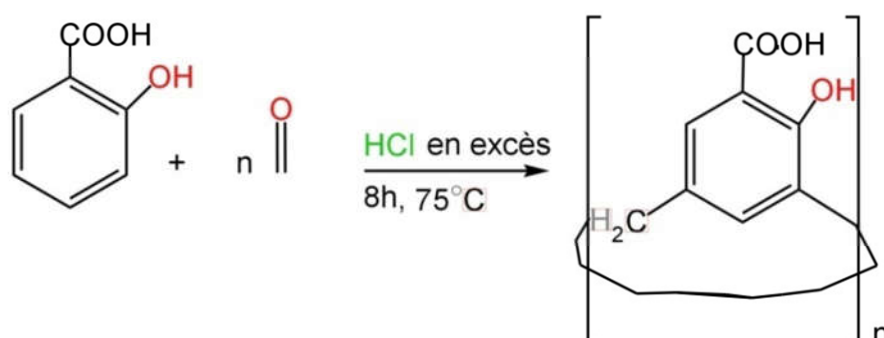


Figure II.13 : montage expérimentale de la synthèse du polymère O-F₃ cyclique.

Nous avons purifiées le produit de synthèse par utilisation de l'acétone comme solvant et CCl₄ (tetrachlorométhane) comme non solvant ce solvant a été choisi après le test de solubilité qui est mentionné au tableau ci-dessus. Ensuite nous avons récupéré le produit par filtration . Le polymère est séché à l'air libre, broyé et tamisé enfin, on obtient une poudre blanche c'est le polymère (O-AF₃ cyclique).

II.5.2.2.1 Shéma de la réaction :



II.5.2.2.2 Test de solubilité :

Tableau II.14 : test de solubilité sur le polymère O-AF₃ cyclique.

Solvants	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	acétone	EtOH	THF	DMSO
Solubilités	insoluble	Insoluble	Insoluble	soluble	soluble	Soluble	Soluble

➤ Calcul du rendement :

$$R = (m_{\text{exp}}/m_{\text{thé}}) * 100 \quad \text{avec : } m_{\text{exp}} : 8.2\text{g}$$

$$m_{\text{thé}} : 9.6\text{g}$$

Avec un rendement égale à : 85,41%.

II.5.2.2.3 Calcul du pKa :

Le dosage des fonctions acides qui existent dans la résine se fait par la méthode de Gran (Gran, 1952)

Elle consiste à mettre 25mg de la résine dans un erlenmeyer contenant une solution de l'électrolyte NaNO₃ 0.01M sous agitation pendant 24h pour déprotomer les groupement carboxyliques de la polymère O-AF₃ cyclique, ensuite on dose avec une solution de HNO₃ 0.01N, les fonctions carboxylique sont protonés, et l'excès des protons libres dans la solution est dose avec une solution de NaOH 0.01N. Les mesures ont été effectuées à une température 25°C. La courbe de titrage acido-basique est présentée sur la figure II.14.

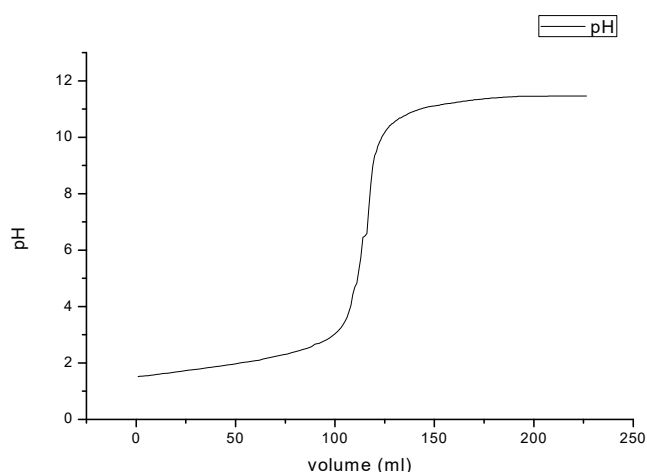


Figure II.14 : Courbe de titrage acido-basique du polymère O-AF₃ cyclique

Pour déterminer le pKa de la solution de la résine on trace la courbe de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté le sommet de la courbe représente le point d'équivalence le pKa correspond au volume de demi-équivalanlance est 1.9.

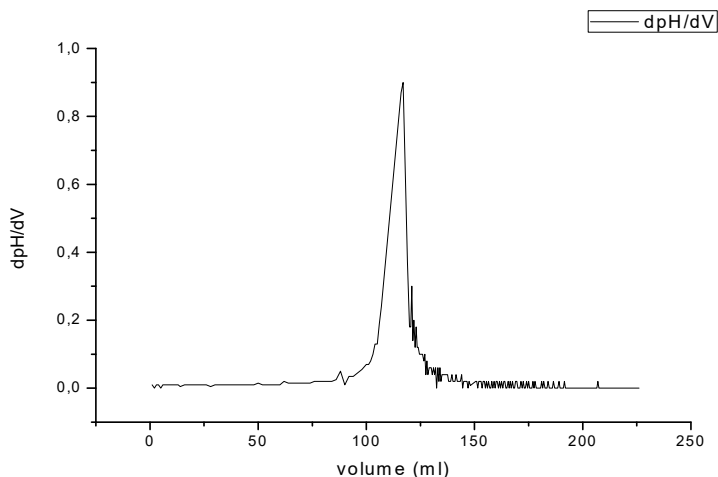


Figure II.15 : Variation de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté.

à partir de graphe $dpH/dv = f(v)$ on l'ordonné du sommet correspond à $V_{eq}=125ml$ comme le pka correspond du ph à la demi equivalence ($v=61ml$) et en projetant cette valeur sur le graphe ,on aura le $pka=4.21$.

II.5.2.2.4 Caractérisation du polymère O- AF_3 cyclique :

II.5.2.2.4.1 spectre IR du polymère O- AF_3 cyclique :

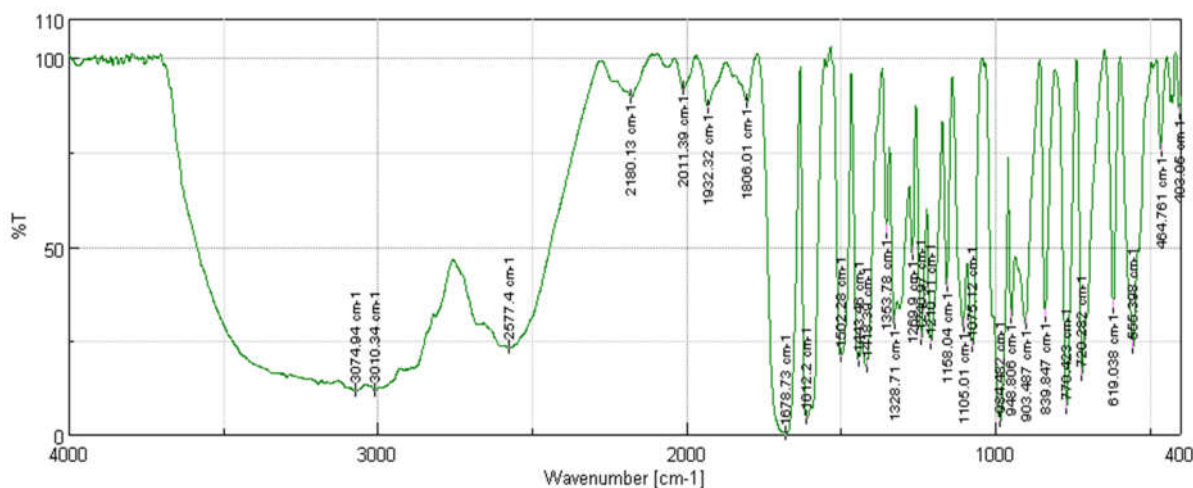


Figure II.16 : spectre IR du O- AF_3 cyclique

Le spectre IR dans la figure II.16 montre des bandes d'absorptions caractéristiques de polymère O- AF_3 , et leurs attributions sont représentées dans le tableau II.15.

Partie Expérimentale

Tableau II.15: différentes bandes d'absorption IR du O-AF₃ cyclique et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3074.94-3300	Vibration d'élongation de la liaison O-H de l'alcool (large)
2900-3074.94	Vibration d'élongation de l'O-H associé (acide carboxylique)
2577.4	Vibration d'élongation de la liaison (-C-H) aromatique
1685.48	Vibration du groupement C=O (acide carboxylique)
1612	Vibration d'élongation de la liaison (-C=C-) aromatique
1443.46 -1418.39	Vibration de déformation cisaillement du pont méthylène -CH ₂ -
1314.25	Vibration d'élongation de la liaison C-O de l'acide carboxylique
839.847	Vibration de déformation position para substituée
770.423	Vibration de déformation position ortho substituée

➤ La bande large entre 2900-3074.94 cm⁻¹ qui correspond à la fonction (-OH) elle est attribuable à la présence d'acide carboxylique.

➤ La position de la bande d'absorption entre 3074.94-3300 cm⁻¹ qui correspond à la présence -OH d'alcool.

➤ La présence de la bande d'absorption vers 1685.48cm⁻¹ qui correspond la vibration de la liaison C=O d'acide carboxylique.

➤ La présence de la bande d'absorption entre 1443.46 -1418.39cm⁻¹ qui correspond à la présence du pont méthylène qui confirme la formation du polymère.

II.5.2.2.4.2 spectre RMN du polymère O-AF₃ cyclique :

- Les résultats de l'RMN ¹H des polymères O-AF₃ cyclique sont montrés respectivement dans le tableau II.4 et les spectres sont montrés dans la figure II.14.

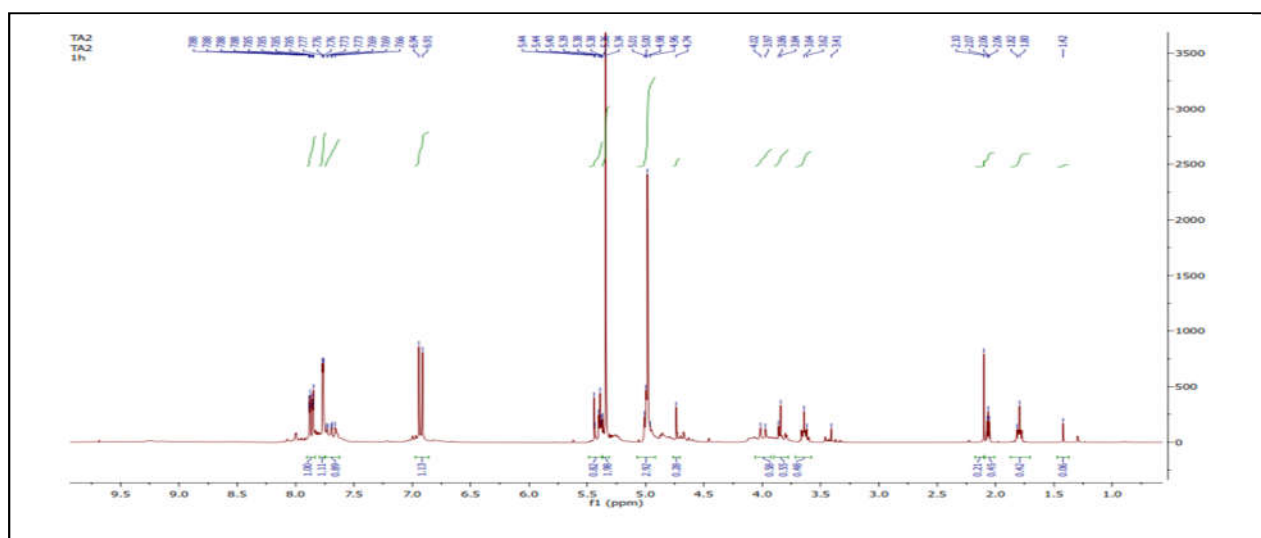


Figure II.17: spectre RMN ^1H du polymère O-AF₃ cyclique

Tableau II.16 : déplacement chimique des différents protons présent dans le polymère O-AF₃ cyclique

δ (ppm)	Attribution
> 9	-OH de acide carboxylique.
7.66-7.88	-CH aromatique.
6.91 – 6.94	-CH aromatique
5.34 – 5.44	-OH d'alcool.
3.41- 4.02	-CH ₂ OH
1.42-2.10	-CH ₂ - proton du pont.

II.5.2.3 Synthèse et caractérisation des polymères O-AA₂ linéaire:

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux et un Dean-Stark : on introduit 0,05moles d'acide salicylique, 0,075moles d'Acétone et 10ml d'eau distillée ; La température est réglée a 85°C, on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 15 min et, avec une ampoule à brome on ajoute une quantité catalytique de NH₄OH 34%, ensuite on laisse le mélange agité pendant 4 heures.

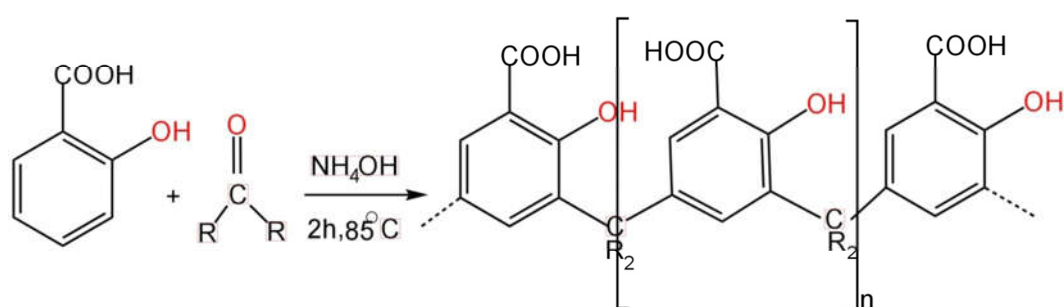
On observe la séparation des deux phases : Une phase organique visqueuse de couleur jaune

Partie Expérimentale

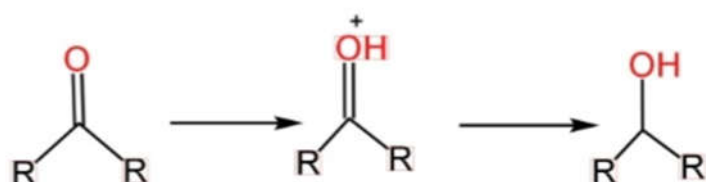
claire et une solution transparente de pH basique, on récupère le polymère, ensuite on le lave plusieurs fois avec de l'eau froide pour éliminer les traces des produits qui n'ont pas réagi ainsi que le catalyseur et, on lave une deuxième fois avec l'eau chaude pour éliminer les traces de l'acide salicylique qui n'a pas réagi.

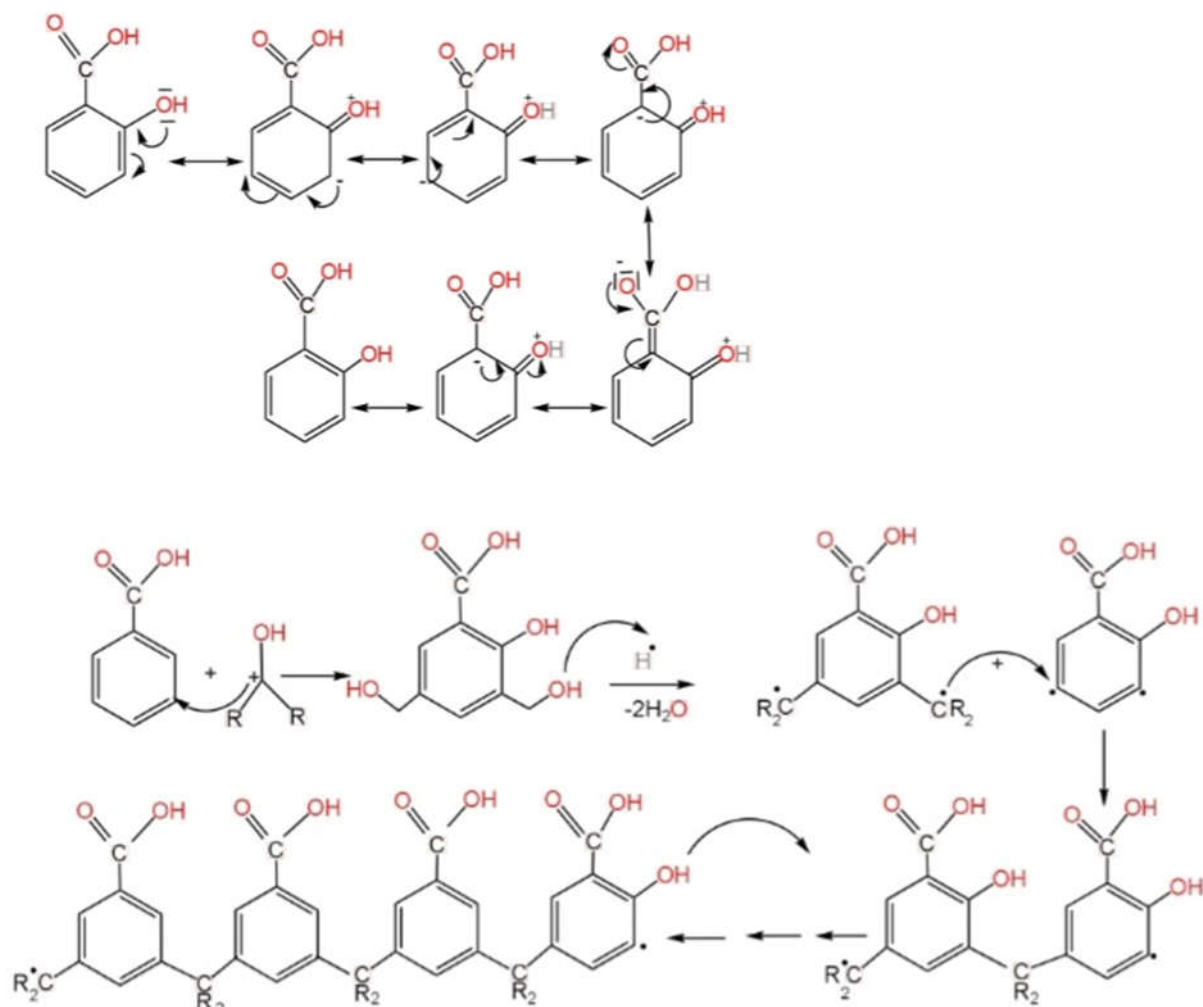
Nous avons purifiées le produit de synthèse par l'utilisation du DMSO (diméthylsulfoxyde) comme solvant et CCl_4 comme non solvant ; ce solvant a été choisi après le test de solubilité qui est mentionné au tableau ci-dessus. Ensuite nous avons récupéré le produit par filtration sous vide. Le polymère est séché à l'air libre, broyé et tamisé enfin, on obtient une poudre blanche polymère (O-AA₂ linéaire).

II.5.2.3.1 Schéma de la réaction :



II.5.2.3.2 Mécanisme réactionnel de la synthèse du polymère O-AA₂ linéaire :





II.5.2.3.3 Test de solubilité :

Tableau II.17 : test de solubilité sur le polymère O-AA₂linéaire

Solvants	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	acétone	EtOH	THF	DMSO
Solubilités	Insoluble	Insoluble	Insoluble	soluble	Soluble	Peu soluble	Partiellement soluble.

Après le test à l'aide du banc-koffler nous avons trouver la T^{ure} de fusion de notre polymère est 128°C.

➤ Calcul du rendement :

$$R = \left(\frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{thé}}} \right) * 100 \quad \text{avec : } m_{\text{exp}} : 8.7\text{g}$$

$$m_{\text{thé}} : 11.24\text{g}$$

$$R : 77.41\%$$

II.5.2.4 Synthèse et caractérisation des polymères O-AA₃ cyclique :

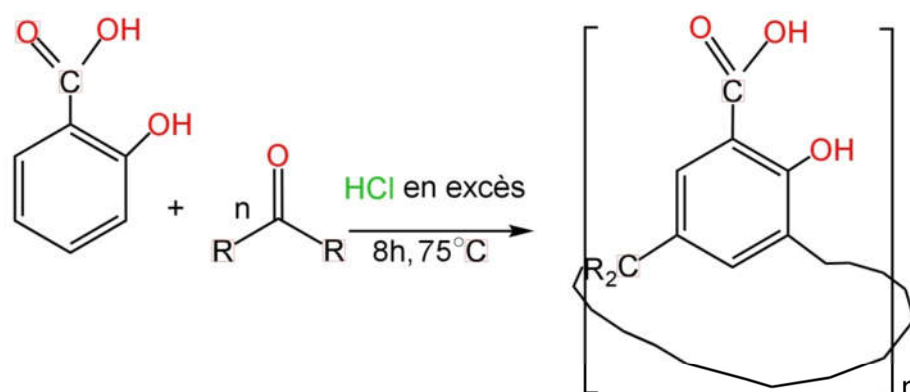
Nous avons fait la même synthèse avec le même rapport molaire en remplaçant le formaldéhyde qui est toxique pour l'environnement par l'acétone.

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux et unDeanStarck : on introduit 0,5moles d'acide salicylique (6.9 g) (fluka), 0.1moles d'acétone(27.6ml).

La température est réglée à 70°C, avec une ampoule à brome on ajoute une quantité catalytique de HCl 34%, ensuite on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 08 heures.

On récupère le polymère, ensuite on le lave plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude pour éliminer les traces des produits qui n'ont pas réagi (l'acide salicylique restant) ainsi que le catalyseur et, puis nous avons fait la purification avec l'acétone.

II.5.2.4.1 Schéma de la réaction :



II.5.2.4.2 Test de solubilité :

Tableau II.18: test de solubilité sur le polymère O-AA₃cyclique

Solvants	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	Acétone	EtOH	THF	DMSO
Solubilités	Insoluble	Insoluble	Insoluble	insoluble	Peu soluble	Partiellement soluble	Partiellement soluble

Après le test à l'aide du banc-koffler nous n'avons pas pu trouver la T^{ure} de fusion de notre polymère.

Nous n'avons pas pu trouver le solvant car notre produit de synthèse a atteint son point de durcissement.

➤ **Calcul du rendement :**

$$R = \left(\frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{thé}}} \right) * 100 \quad \text{avec : } m_{\text{exp}} : 8.56(\text{brut})$$

$$m_{\text{thé}} : 11.2$$

$$R : 76.43\%$$

II.5.2.4.3 Caractérisation du polymère O-AA₃ cyclique :

II.5.2.4.3.1 Spectre IR du polymère O-AA₃ cyclique:

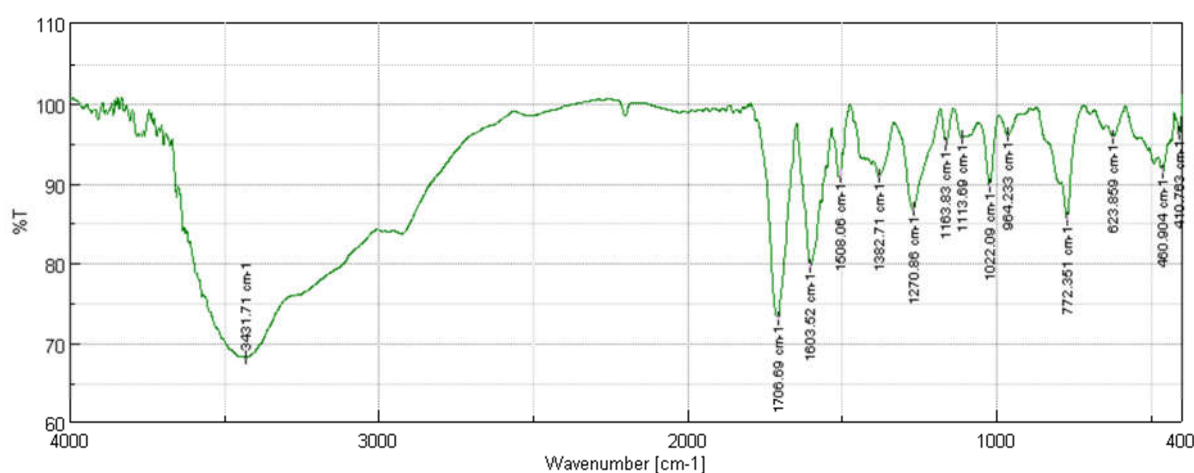


Figure II.18 : spectre IR du O-AA₃ cyclique

Le spectre IR dans la figure II.18 montre des bandes d'absorptions caractéristiques du polymère O-AA₃ cyclique, et leurs attributions sont représentées dans le tableau II.19.

Tableau II.19: différentes bandes d'absorption IR du polymère O-AA₃ cyclique et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3431.71 (large)	Vibration d'élongation de la liaison O-H (alcool)
2900	Vibration d'élongation de la liaison O-H (acide carboxylique)
1706.69	Vibration d'élongation de la liaison (-C=O-) acide carboxylique)
1603.52	
1273.75-1384.64	Vibration d'élongation de la liaison (-C=C-) aromatique
772.35	Vibration d'élongation de la liaison C-O de l'acide
	Vibration de déformation position ortho substituée

Partie Expérimentale

➤ La bande large vers 3431.71cm^{-1} qui correspond à la fonction (-OH) elle est attribuable à la présence d'alcool.

➤ La position de la bande d'absorption vers 2900 cm^{-1} qui correspond à la présence -OH d'acide carboxylique.

➤ La présence de la bande d'absorption vers 1706.69 cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison (-C=O-) acide carboxylique.

La présence de la bande vers 772.35 cm^{-1} qui correspond à la Vibration de déformation position ortho substituée qui confirme la formation du pont polymérique

II.5.2.4.4 Synthèse des polymères O-AA cyclique en présence d'argile activée(H+):

Avec la même procédure nous remplaçant le catalyseur par l'argile activé +H et en fait varier la quantité du catalyseur (l'argile).

Tableau II.20 :Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur utilisé (hétérogène) :

<i>Exp</i>	<i>Réaction₁</i>	<i>Réaction₂</i>	<i>Réaction₃</i>
Quantité de catalyseur %	32	34	36
Rendement %	62.74	69.64	80.89

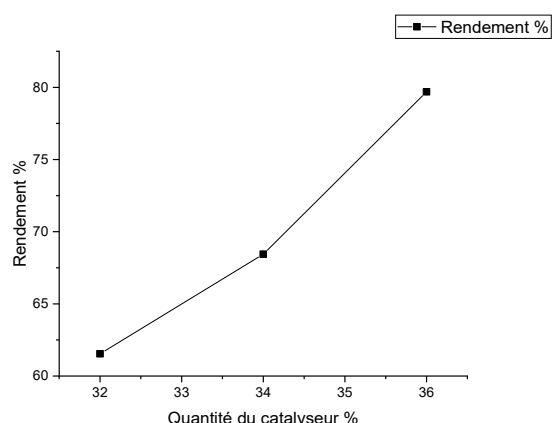


Figure II.19 :Variation du rendement en fonction de la quantité du catalyseur.

II.5.2.4.5 Synthèse des polymères O-AA Cyclique en présence d'argile activée(OH):

Avec la même procédure nous remplaçons le catalyseur par l'argile activé OH⁻ et en fait varier la quantité du catalyseur (l'argile).

Partie Expérimentale

Tableau II.21 :Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur utilisé (hétérogène) :

<i>Exp</i>	<i>Réaction₁</i>	<i>Réaction₂</i>	<i>Réaction₃</i>
Quantité de catalyseur %	32	34	36
Rendement %	61.54	68.44	79.69

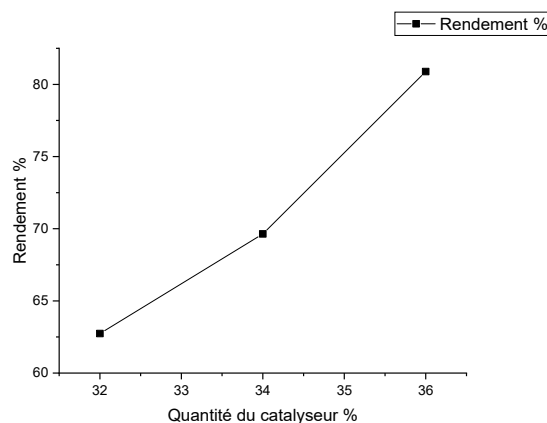


Figure II.20:Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur utilisé.

II.6 Estérification des macromolécules :

II.6.1 Introduction :

Les ester apparaissent fréquemment comme composés essentiels dans des substances« odorantes » (Aromes naturels ou artificiels)

Chimiquement un ester est le résultat d'une réaction de condensation d'un alcool (les oligomères phénoliques synthétisés) sur un acide carboxylique (acide acétique ;acide adipique successivement.

pour voir l'effet de la structure de ces acides sur les esters formées) avec l'élimination d'une molécule d'eau.

La réaction d'estérification son généralement lente et de rendement faible (l'emploi d'un catalyseur) .

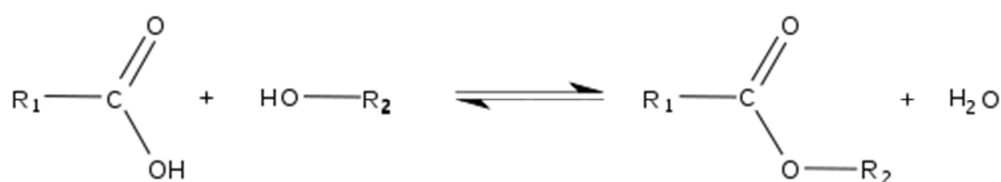


Figure II.21 : réaction générale d'estérification

II.6.2 Les produits utilisés :

Les oligomères phénoliques synthétisées introduit comme étant des alcools.

II.6.2.1 L'acide acétique pur :

Est aussi connu sous le nom d'acide acétique glacial. C'est un des plus simples acides carboxyliques. Son acidité vient de sa capacité à perdre le proton de sa fonction carboxylique, le transformant ainsi en ionacétate CH_3COO^- . C'est un acide faible. L'acide acétique pur est un liquide très faiblement conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique. Il est naturellement présent dans le vinaigre, il lui donne son goût acide et son odeur piquante. C'est un antiseptique et un désinfectant. L'acide acétique est corrosif et ses vapeurs sont irritantes pour le nez et les yeux

II.6.2.2 L'acide adipique :

Ou acide 1,6-hexanedioïque est un diacide carboxylique aliphatique. Il est utilisé principalement pour la fabrication du nylon, et plus généralement pour la synthèse des polyamides.

II.6.3 Mode opératoire :

II.6.3.1 Estérification sur macromolécule phénolique cyclique (calix[n]arène) :

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux : nous avons introduit 1g de notre produit qui a été solubilisé dans 03 ml d'acétone, après nous avons additionné 1 mole de chaque acide précédent successivement (3.1ml ; 5ml). La température est réglée à 50-60°C, on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 02heures.

Nous avons versé le mélange réactionnel dans une ampoule à décanté, cette opération a provoqué l'apparition de deux phases (phase liquide et une autre solide) nous avons récupéré le polymère, puis nous avons fait la purification avec le CCl_4 .

II.6.3.2 caractérisation physico-chimiques des esters :

II.6.3.2.1 Spectre IR de l'ester E1 (O-AF cyclique+acide acétique) :

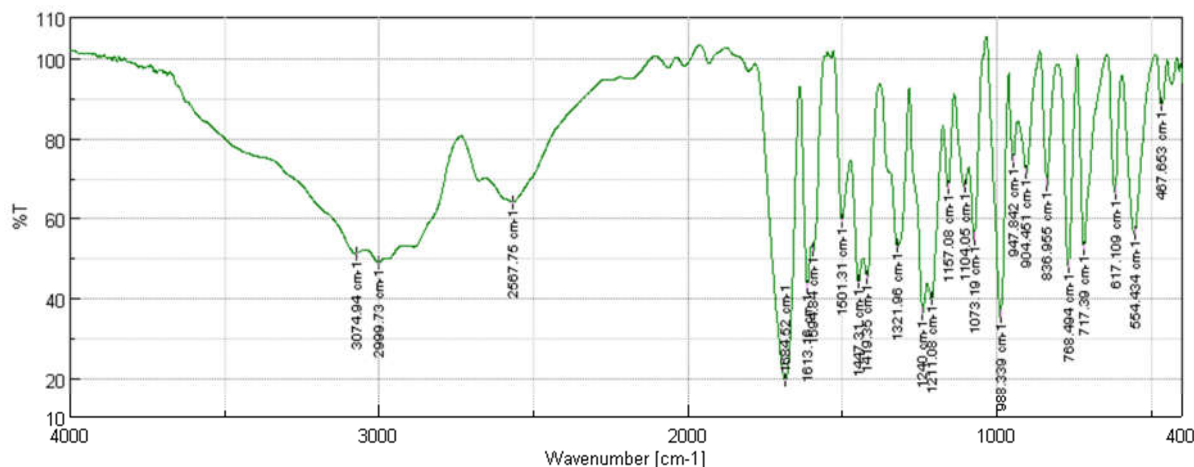


Figure II.22: spectre IR de l'ester E1

Le spectre IR dans la figure II.22 montre des bandes d'absorptions caractéristiques de l'ester E1, et leurs attributions sont représentées dans le tableau II.22.

Tableau II.22: différentes bandes d'absorption IR de l'ester E1 et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3074.94	Vibration d'élongation de la liaison O-H de l'alcool (faible)
2999.73	Vibration d'élongation de l'O-H associée (acide carboxylique)
2567.75	Vibration d'élongation de la liaison (-C-H) aromatique
1684.52	Vibration du groupement C=O (acide carboxylique)
1613.16	Vibration d'élongation de la liaison (-C=C-) aromatique
1419.35 -1447.31	Vibration de déformation cisaillement du pont méthylène -CH ₂ -
1321.96	Vibration d'élongation de la liaison C-O de l'acide carboxylique

➤ On observe l'intensité de la bande correspondante à la fonction (-OH) attribuable à la présence d'acide carboxylique a diminué se qui confirme la formation de ester.

II.6.3.2.2 Spectre RMN du ester E1 :

Les résultats de l'RMN ¹H des polymères ester E1 sont montrés respectivement

Partie Expérimentale

dans le tableau II.23 et les spectres sont montrés dans la figure II.23.

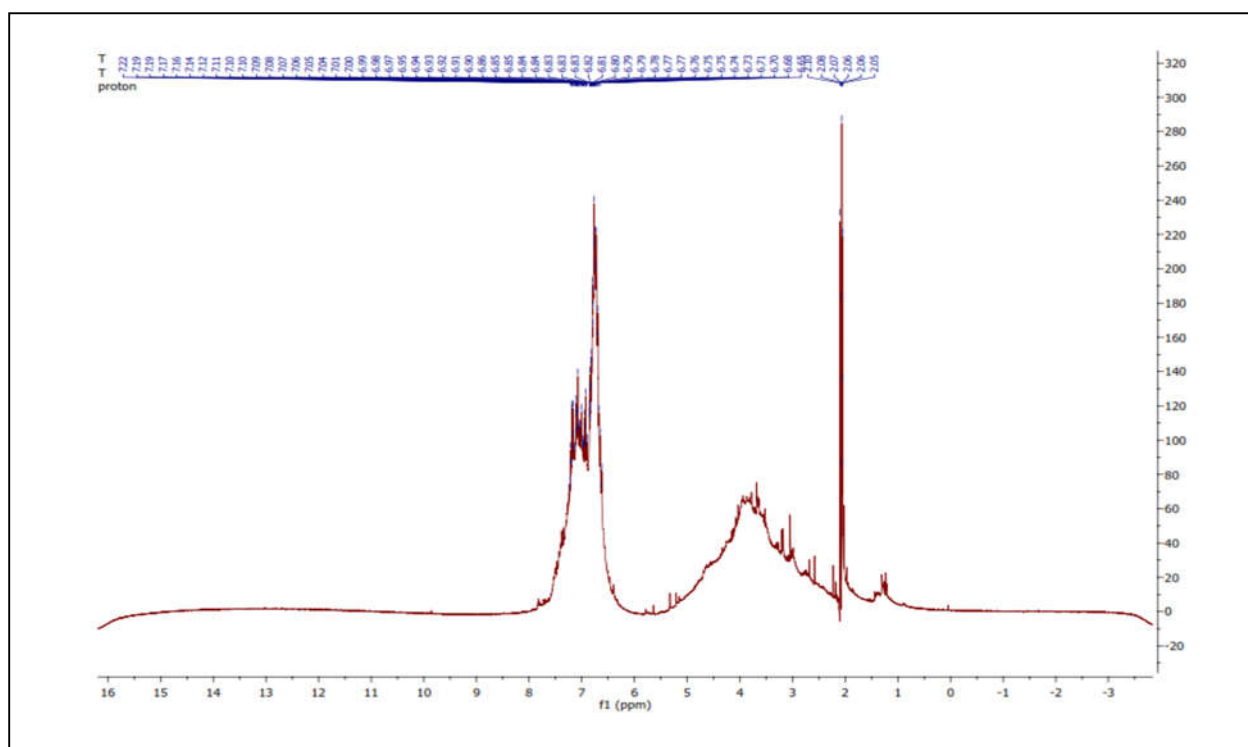


Figure II.23 :spectre RMN ^1H de l'ester E1.

Tableau II.23 : déplacement chimique des différents protons présent dans l'ester E1.

δ (ppm)	Attribution
> 9	$-\text{OH}$ de acide carboxylique.
6.65- 7.22	$-\text{CH}$ aromatique.
2.05- 2.10	$-\text{CH}_2-$ proton du pont.
1 - 1.2	$\text{CH}_3\text{COO-R}$
Disparition	$-\text{OH}$ d'alcool

II.7 Etude cinétique:

II.7.1 Montage et réalisation

Le but de cette manipulation est d'étudier la cinétique de la réaction les macromolécules phénoliques synthétisés) sur un acide carboxylique (acide acétique ; acide adipique) pour déterminer l'acide restant chaque instant et la formation de l'ester.

Nous avons ici besoin de ces différents éléments :

Partie Expérimentale

Tableau II.24: matériels essentiels pour l'étude cinétique.

Matériels
Bain de marie-éprouvette graduée-bécher-erlenmeyer-burette graduée –pro- pipette –pissette- 07 tubes à essais.

Tableau II.25: produits essentiels pour l'étude cinétique

Produit
acide acétique ; acide adipique ; -NaOH(1M) –indicateur coloré

II.7.2 Préparation des mélanges réactionnels :

On a pris 03 béchers où nous avons solubilisés 1g de notre polymère dans le minimum de solvant (2ml) + quantité de chaque acide utilisé. Puis nous avons divisé chaque mélange sur 06 tubes.

II.7.3 Calcul des concentrations initiales des acides :

- *Pour l'acide acétique :*

$$(\text{CH}_3\text{COOH})_0 = [(3.1/60.05) * (1000/4.64)] = 11.25 \text{ mol/l}$$

Où la masse molaire de $\text{CH}_3\text{COOH} = 60.05 \text{ g/mol}$ et $V = 4.64 \text{ ml}$.

- *Pour l'acide adipique :*

$$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_0 = [(3.25/146.14) * (1000/4.74)] = 4.71 \text{ mol/l}$$

Où la masse molaire de $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 = 146.14 \text{ g/mol}$ et $V = 4.74 \text{ ml}$.

II.7.4 Démarrage de la réaction d'estérification :

Nous avons plongé à l'instant $t = 0 \text{ min}$, 06 tubes dans un bain d'eau bouillante ($T = 100^\circ\text{C}$). Puis nous avons enlevé les tubes un par un au cours du temps min.

Pour bloquer la réaction d'estérification nous avons fait une trempe (avec l'ajout d'eau froide). Chaque contenu des tubes sort au temps $t \text{ min}$ a été versé dans un erlenmeyer pour doser la quantité de l'acide restant à l'aide de l'indicateur coloré.

II.7.5 Dosages et calculs :

II.7.5.1 Dosage de catalyseur :

Dans cette réaction d'estérification notre polymère joue deux rôles ; comme alcool ainsi que le catalyseur mise en jeu à cause de la présence de la fonction carboxylique -COOH.

-Nous avons solubilisé 0.28 g de notre O-AF3 cyclique avec le solvant dans un erlenmayer pour doser la quantité de l'acide à l'aide de l'indicateur coloré(phénol naphthaléne).

Nous avons trouvé le volume de NaOH à l'équilibre qui égale à 7.2 ml.

- *L'acide acétique :*

$(\text{CH}_3\text{COOH})_0 = 11.25 \text{ mol/l}$

Tableau II.26: résultats de l'étude cinétique de l'ester (O-AF cyclique +acide acétique)

N° de tube	t (min)	V _{duNaOH} (ml)	V _{cor(f)} (ml)	$(a-x)_f$ (mol/l) 10^{-1}	X _f (mol/l)
1	5	19.18	17.98	16.34	10.00975
2	10	19.17	17.96	16.33	10.0159
3	20	18	16.8	15.405	10.949
4	40	17.96	16.75	15.366	10.988
5	60	17.91	16.71	15.33	11.027
6	80	17.9	16.7	15.326	11.028
7	100	17.5	16.3	15.008	11.346
8	120	17	15.8	14.610	11.744

Partie Expérimentale

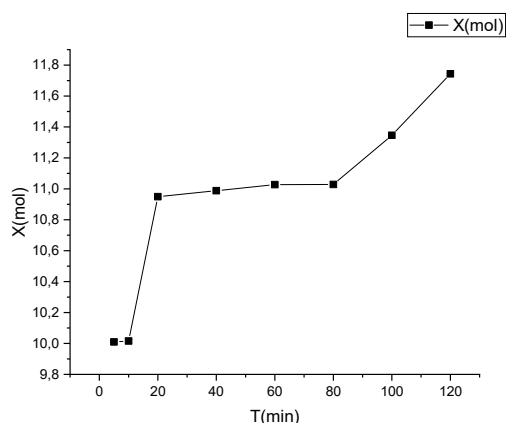


Figure II.24: courbe de la quantité formée de l'ester E2 au cours du temps

- D'après les résultats mentionnés dans le Tableau II.26 nous observons une diminution de la quantité d'acide acétique restant avec une augmentation de la quantité de l'ester formée en fonction du temps comme l'indique la figure II.24.

Pour déterminer l'ordre de la réaction traçons $f(t)=a-x$.

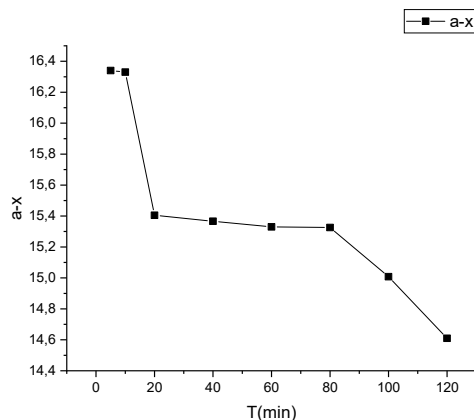


Figure II.25: courbe de variation de la quantité de l'acide acétique restant au cours du temps

- D'après la figure si dessus, nous observons que de l'ordre de cette réaction est indéterminable.

- **L'acide adipique :**

$(C_6H_{10}O_4)_0=4.71 \text{ mol/l}$

Tableau II.27 : résultats de l'étude cinétique de l'ester (O-AA cyclique +acide adipique)

Partie Expérimentale

N° de tube	t (min)	VduNaOH (ml)	V _{cor(f)} (ml)	(a-x) _f (mol/l) 10 ⁻¹	X _f (mol/l)
1	5	9.92	8.73	6.251	3.52
2	10	9.85	8.66	6.21	3.561
3	20	8	6.8	5.09	4.681
4	40	7.9	6.7	5.03	4.741
5	60	6.5	5.3	4.187	5.584
6	80	6	4.8	3.885	5.886
7	100	5.49	4.29	3.582	6.188
8	120	5.52	4.32	3.585	6.191

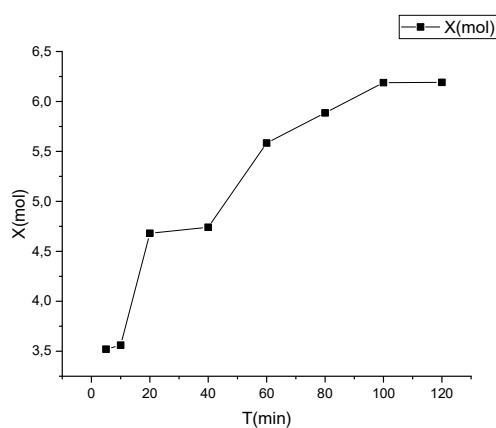


Figure II.26: courbe de la quantité formée de l'ester E2 au cours du temps.

- D'après les résultats mentionnés dans le Tableau II.27 nous observons une diminution de la quantité d'acide adipique restant avec une augmentation de la quantité de l'ester formée en fonction du temps comme l'indique la figure II.26.
- Pour déterminer l'ordre de la réaction traçons $f(t)=a-x$.

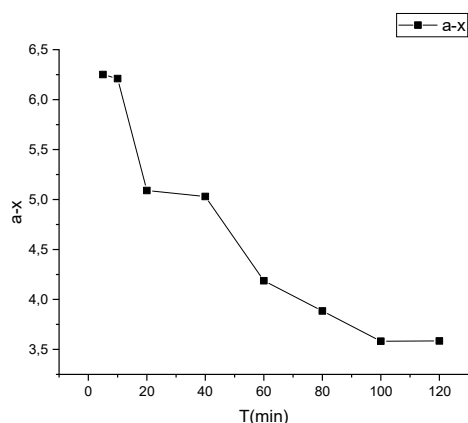


Figure II.27: courbe de variation de la quantité de l'acide adipique restant au cours du temps.

- D'après la figure si dessus, nous observons que de l'ordre de cette réaction est indéterminable.

II.8 Activité antibactérienne des macromolécules Cycliques :

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 microbiologie université de Saida).

II.8.1 Evaluation de l'activité antimicrobienne par la Méthode des puits :

L'activité antimicrobienne est réalisée par la technique de diffusion sur gélose.¹² Les échantillons de O.AA2 et AF2 ont été préparés dans 100 ml à raison de 100 mg/mL de solvant. Le profil de sensibilité des bactéries et levure aux différentes échantillons est déterminé par la mesure des diamètres d'inhibition autour du puits (Ø 6 mm).

Après la revivification des souches par ensemencement dans des tubes à essais (Bouillons Nutritive), on fait une incubation à 37°C pendant 24 h pour les bactéries et à 25°C pendant 48 h à 5 jours pour les levures. Par la suite, on procède à la préparation des suspensions microbiennes dans l'eau physiologique stérile, pour obtenir des absorbances à (520 nm) comprises entre 0,22 et 0,32 pour les bactéries et entre 2 et 3,8 pour les levures qui correspondent à une concentration de 10^6 - 10^8 UFC/ ml.¹³

¹² Marghitas, L. A. I., Dezmiorean, D., Adela, M., Otilia, B., Laslo, L., and Bogdanov, S.(2009). Physic-chemical and bioactive properties of different floral origin honeys from Romania. Food Chemistry 112, 863-867.

¹³ Leclerc, H., Izaerd, D., Huddon, M., Walter, P., and Jakube, E. paris (1993). Préparation des suspensions microbiennes. In "Microbiologie générale" (Dunod, ed.), p : 12-23.

Partie Expérimentale

Ces suspensions sont utilisées pour ensemercer des boîtes de pétri contenant le milieu gélose Muller Hinton où l'on fait 4 puits dans lesquels on introduit 20 μ l de solution d'échantillon déjà préparé, puis on incube selon le cas dans les conditions optimales.

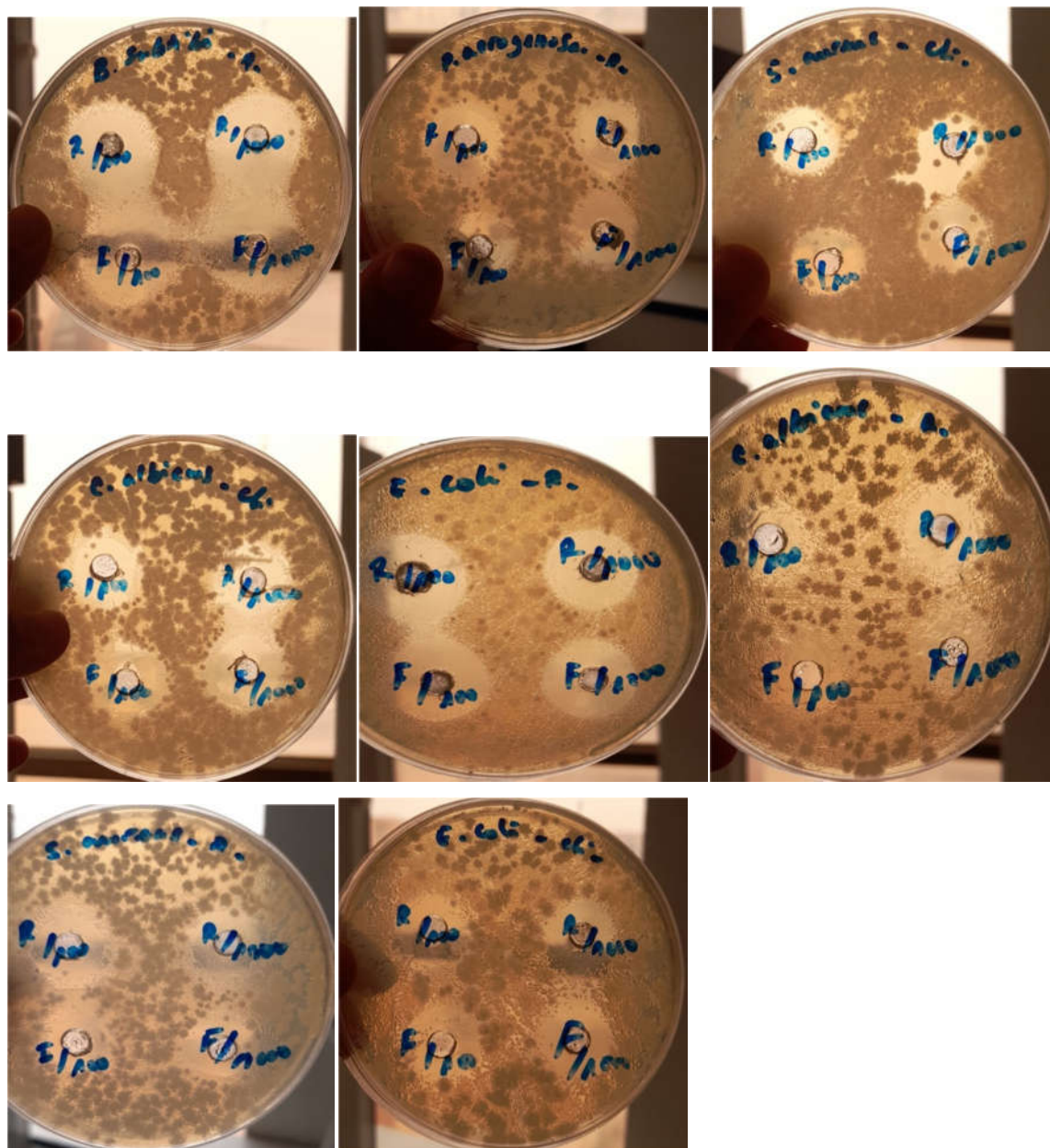


Figure II.28 : les zones d'inhibition des polymères (AF , OAA)

Tableau II.28 : Résultat obtenue par la méthode des puits

Les polymères	F 100	F 1000	R 100	R 1000
E. coli -R-	22	22	21	21
S.Aureus -R-	16	17	17	18

- Nous remarquons que les polymères étudiés ont un caractère bactéricide vis-à-vis les bactéries pathogènes Gram- (*E Coli*) et Gram +(*S Aureus*).

II.8.2 Détermination de la concentration minimale inhibitrice CMI :

La concentration minimale inhibitrice (CMI) a été réalisée par le test de microdilution dans des plaques à 96 puits selon 1139 ; expérience du Comité National de laboratoire clinique standard¹⁴ avec quelques modifications ; les différentes concentrations d'échantillon sont préparées dans un solvant à partir d'une solution mère de 100 mg/mL¹⁵. Elles sont réalisées par dilutions successives 1/2 allant de 100 à 25 mg/mL. Les suspensions bactériennes ont été préparées de la même manière décrite précédemment et diluées dans du bouillon BN et mis dans des plaques à 96 puits à une densité de $1 \text{ à } 5 \times 10^6$ UFC/ml. Nos échantillons ont été ajoutés à différentes concentrations dans les puits correspondants pour déterminer les valeurs de CMI. Enfin, toutes les plaques ont été incubées à 37 ° C pendant 18 à 24 h. La CMI était la concentration la plus faible qui n'apparaisse pas un trouble.¹⁶

¹⁴ NCCLS (National Committee for Clinical Laboratory Standard). Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing, 9th International Supplement; 1999.

¹⁵ Remmal A, Bouchikhi T, Rhayour K. Improved method for the determination of antimicrobial activity of essential oils in agar medium. J Essent Oil Res (1993) vol 5 p:179-84.

¹⁶ Mello S, Luciano FB, Fronza N, Cunha A Jr., Scheuermann GN, Vieira CR. Chemical composition and antibacterial activity of *Laurus nobilis* essential oil towards foodborne pathogens and its application in fresh Tuscan sausage stored at 7 °C. LWT Food Sci Technol (2014); vol 59 p:86-93.

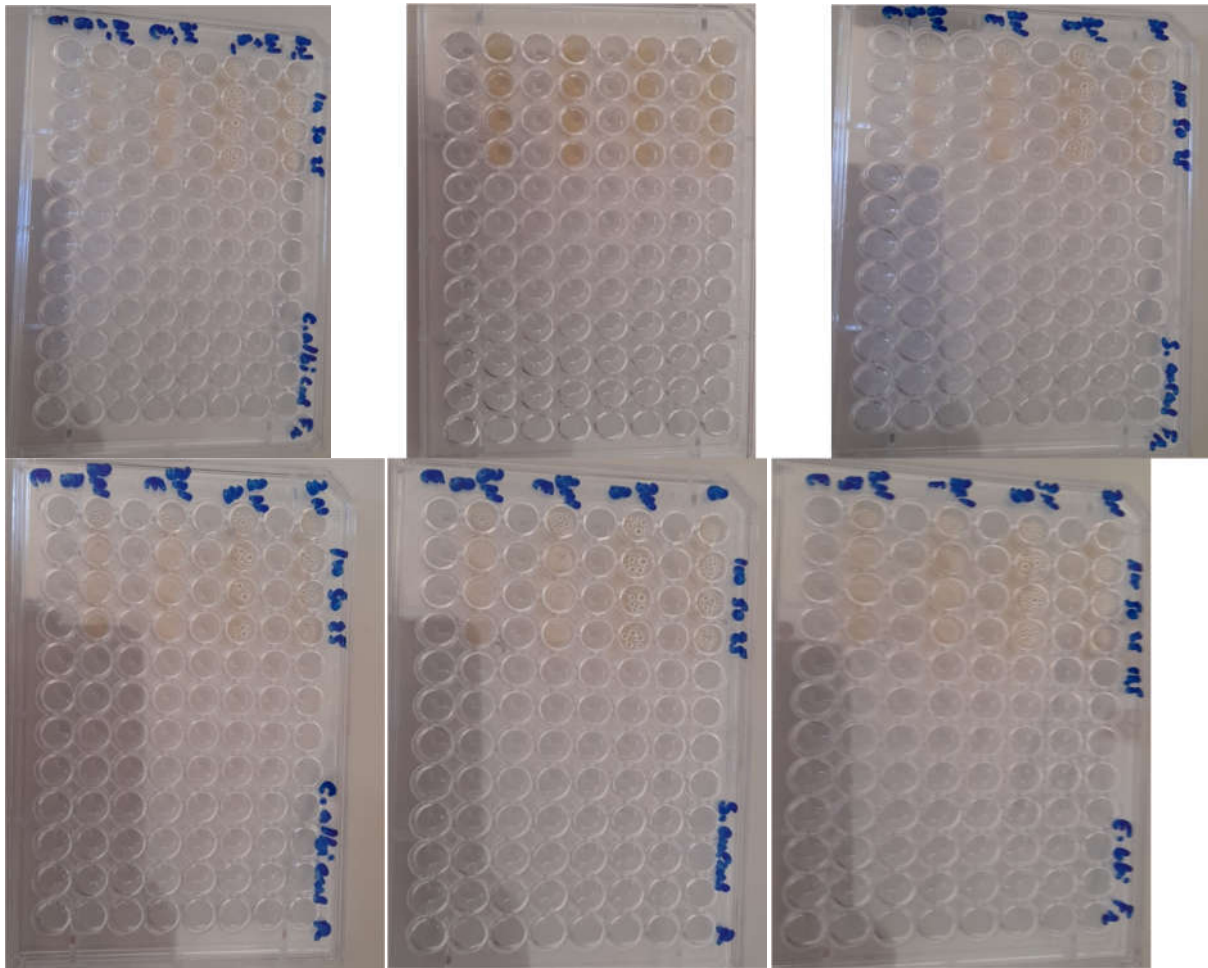


Figure II.29 :détermination de la concentration minimale inhibitrice.

➤ **Résultat :**

Après les résultats positives de la détermination des zones d'inhibition ;nous pouvons déterminer les concentrations minimales inhibitrices de chaque polymère en suivant la méthode mentionné par la figure II.29 et les résultats sont récapitulés comme suit :

E.Coli 25mg /ml

S.Aureus 25mg / ml

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le but de purifier l'eau contaminé par des bactéries pathogènes , nous avons réalisé une réaction d'estérification sur des oligomères phénoliques linéaires et cycliques (O-carboxylcalix[n]arène synthétisé. .

Dans un premier temps nous avons fait la synthèse des oligomères phénoliques linéaires et cycliques sur lesquels nous avons effectué des réactions d'estérification.

Deuxièmement nous avons analysé tous les produits de synthèse avec les deux méthodes ; physicochimique (IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C), et bactériologique.

Les analyses physicochimiques confirment la formation des oligomères phénoliques comme le prouvent les spectres IR dont les quels nous avons observé l'apparition d'une bande d'absorption entre « 1443.46 -1418.39 cm^{-1} » qui correspond à la présence du pont polymérique ; cela est confirmé par la présence d'une autre bande vers « 772.35 cm^{-1} » attribuée à la vibration de déformation de la position ortho substituée. La polymérisation est confirmée aussi par les pics RMN « 3.5-4 ppm ».

La diminution de la bande caractéristique attribuée à la liaison « -OH » de l'alcool qui confirme la formation des esters ; ainsi la disparition du pic « 9.74 ppm » qui correspond au déplacement du proton « -OH » de l'alcool.

D'après l'étude cinétique nous observons que de l'ordre de cette réaction est indéterminable.

Les analyses bactériologiques pour nos polymères synthétisés on prouvé un caractère bactériologique très important vis-à-vis les bactéries pathogènes étudiés (E.Coli et S. Aureus).

RÉSUMÉ:

Dans ce travail, nous sommes intéressés à la synthèse des oligomères phénoliques cycliques (O-carboxylcalix[4]arène et O-carboxylcalix[6]arène) et linéaire par une réaction de polycondensation de O-AS avec l'acétone. Afin d'étudier la réaction d'estérification par des acides (mono acide "Acide acétique" et diacide "Acide Adipique") sur ces derniers qui sont caractérisés à l'aide des différents techniques expérimentaux (IR, RMN ¹H, RMN ¹³C).

Nous avons testé l'activité anti-bactérienne de ces produits de synthèse vis-à-vis les CTT, GT et SF afin de dépolluer l'eau contaminée.

ABSTRACT:

In this work, we are interested in the synthesis of cyclic phenolic oligomers (o-carboxylcalix [4] arene and o-carboxylcalix [6] arene) and linear ones using the polycondensation reaction of O-AS with acetone. In purpose to study the reaction of esterification with acids (acetic acid; and adipic acid) on those oligomers which are characterized using various experimental techniques (FTIR, NMR ¹H, NMR ¹³C).

The test of antibacterial activity of these synthetic products on the CT, GT and SF to clean up contaminated water.

الملخص:

في هذا العمل، نحن مهتمون بصناعة الأوليغومرات الفينولية الدائرية و الخطية الشكل و ذلك باستخدام تفاعل البلمرة بالتكاثف بين حمض الساليسيليك و ال . بغرض دراسة تفاعل الأسترة مع الأحماض (حمض الخل، و حمض الاديبيك) على تلك الأوليغومرات و لقد تم تحديد بنية هذه المركبات بالطرق المطيافية التجريبية المختلفة (IR، RMN ¹H، RMN ¹³C).

كما قمنا باختبار النشاط المضاد للبكتيريا لهذه المنتجات الاصطناعية على CTT، GT و SF لتنظيف المياه الملوثة.