

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DE SCIENCE

DEPARTEMENT DE CHIMIE

## MEMOIRE

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

**MASTER** En CHIMIE

Spécialité : Chimie organique

Par : **BOUABBACI Siham**

# Synthèse et caractérisation de Calix [4] resorciréne et Calix [4] D-glucose resorciréne en présence des catalyseurs acides ( $H_2SO_4$ - HCl - Maghenite $H^+$ )



Soutenu publiquement, le 15/07/2019 , devant le jury composé de :

Présidente :	M <sup>me</sup> <i>Mostifai Asma</i>	professeur	université .Saïda
-Examineur :	M <sup>elle</sup> <i>Ayat Moulkheir</i>	M.C.B	université .Saïda
-Examineur :	M <sup>me</sup> <i>Chabani Malika</i>	M.A.A	université .Saïda
-Encadreur :	M <sup>me</sup> <i>Miloudi Safia</i>	M.A.A	université .Saïda

**Promotion 2018-2019**

## Introduction générale

---

La chimie organique est la science qui étudie les molécules constituées d'un ou plusieurs atomes de carbone liées entre eux d'autres éléments comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode).<sup>1</sup> Les composés chimiques lorsqu'ils sont masse élevée sont dans la section des polymères ou les macromoléculaire on été introduite En 1922 par le chimiste allemand *Hermann Staudinger*. Une macromolécule formée d'unités chimiques similaires assemblées par des liaisons covalentes peut-être décrite comme un polymère.

Les macromolécules organiques peuvent résulter de processus biologiques (polymères naturels) ou bien être préparées à l'aide de réactions chimiques (polymères synthétiques)<sup>2</sup>. nous choisissons permis ces dernier les polyméries phénolique cyclique appelé aussi calixarène sont des macrocycles constitués de n unités phénoliques ( $n=4\text{ à }20$ ) reliées entre elles par des ponts méthyléniques aux niveaux des positions ortho de la fonction hydroxyle. Ces macrocycles sont obtenus par condensation phénol-formaldéhyde en milieu basique<sup>3,4,5</sup> au milieu acide. Le champ d'application de l'efficacité des substances macromoléculaires fonctionnel exige des mondes médical ; biologique et de l'environnement contre la pollution.

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

- Dans la première partie nous présentons des généralités sur les polymères leurs synthèses et leurs propriétés. et en particulier nous présentons les calixarène, par leur définition, historique, nomenclature, propriétés et leurs synthèses.

- la deuxième partie est subdivisée en deux chapitres : . Dans le premier nous parlons des techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail ainsi sur la généralité de l'argile et son activation par l'acide sulfurique.

---

<sup>1</sup>- CHIMIE ORGANIQUE Stéréochimie, entités réactives et réactions, René MILCENT, © EDP Sciences 2007

<sup>2</sup> -Anonym <https://fr.wikipedia.org/wiki/Macromol%C3%A9cule>.

<sup>3</sup> -C.DGutche, Acc.Chem.Res, 16, 1983,161.

<sup>4</sup> - C.DGutche, Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry, Ed, J. F. Stoddart, the Royal Society Of Chemistry, Cambridge, 1989.

<sup>5</sup> -D.R.Stewart, C.DGutche, j.Am.Chem.Soc, 121, 1999,4136.

## Introduction générale

---

. Dans le deuxième nous décrivons la synthèse et la caractérisation avec les discussions des résultats obtenus.

## I – LES POLYMERES :

### 1- INTRODUCTION :

Les polymères organique sont en général constitués par des macromoléculaires<sup>1</sup> c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension issues de l'assemblage covalent d'un grande nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (motifs) monomères les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires (caractérisés par leurs masses molaires) très supérieures a celles des molécules simples.il en résulte, pour le polymère résultant des propriétés nouvelles utilisables

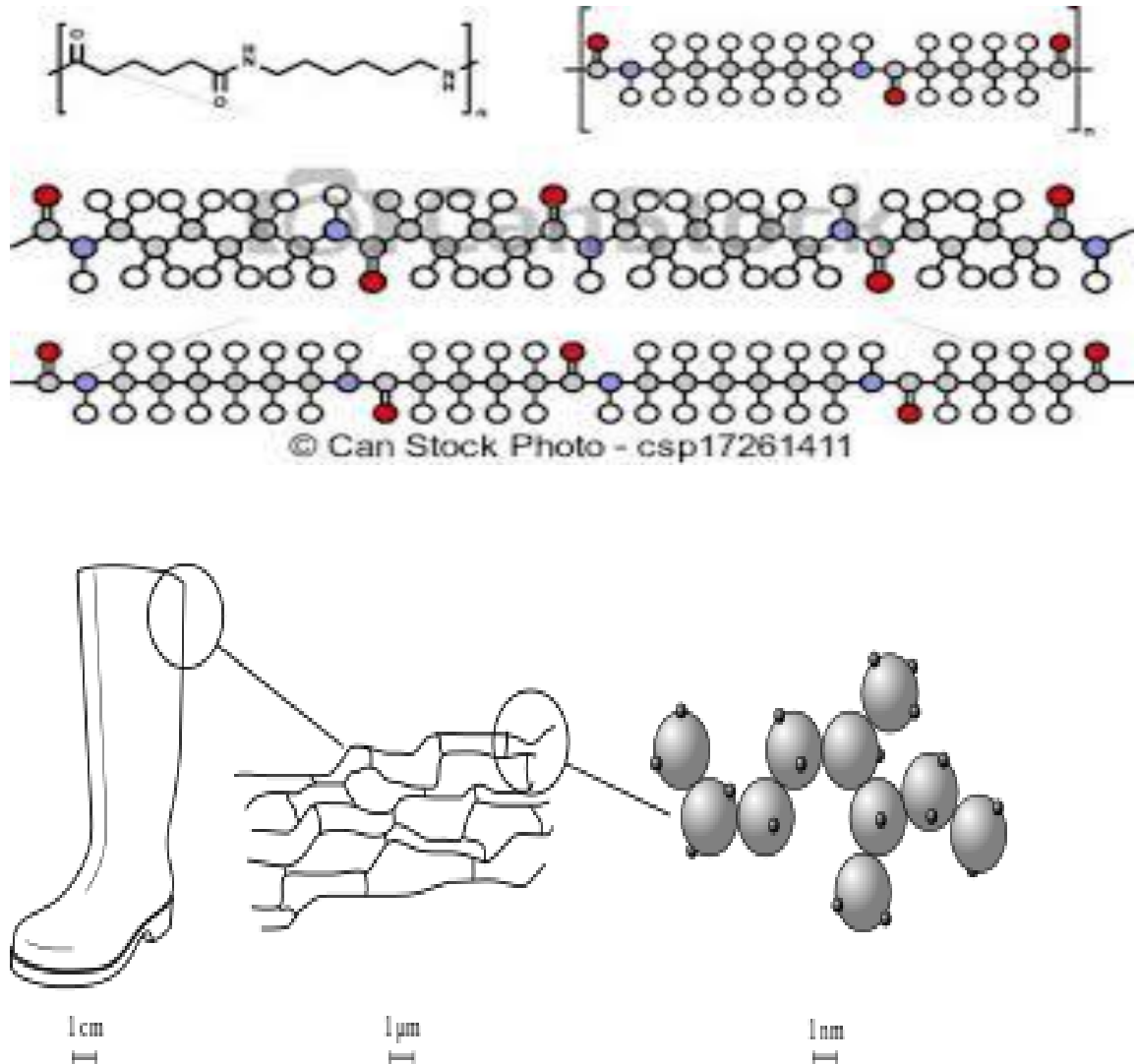
Le nombre d'unités monomères constitutives d'une chaîne polymère est appelé le degré de polymérisation (DP) ; il est directement proportionnel à la masse molaire du polymère l'assemblage au sein d'une chaîne macromoléculaire d'un petite nombre d'unités monomères est appelé séquence et les premiers termes de la série des séquences sont désignés par diade ; triade ; tétrade ....

Les chaînes constituées d'un petit nombre d'unités monomères sont appelées oligomères, typiquement les degrés de polymérisation des oligomère varient de 2 à quelques dizaines<sup>2</sup>.La figure suivante montre la structure d'un polymère.

---

<sup>1</sup>- Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations ; Jean Pierre Mercier, Ernest Maréchal  
1<sup>er</sup> Eddition 1993

<sup>2</sup>-Michel Fontille ; Yves Gnanou ; Chimie et physico-chimie des polymères ; 1<sup>er</sup> Edition ; 2002 page 4



**Figure 1.1** : Structure d'un polymère avec un exemple d'application.<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup> -Anonym -[https://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction\\_%C3%A0\\_la\\_science\\_des\\_mat%C3%A9riaux/Les\\_polym%C3%A8res\\_-\\_Propri%C3%A9t%C3%A9s\\_g%C3%A9n%C3%A9rales](https://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction_%C3%A0_la_science_des_mat%C3%A9riaux/Les_polym%C3%A8res_-_Propri%C3%A9t%C3%A9s_g%C3%A9n%C3%A9rales).

### 2 - CLASSIFICATION :

On classe les polymères selon :

#### 2.1- Les éléments des squelettes macromoléculaires

**2.1.1- Les polymères organiques :** obtenus à partir de monomères carboné

**2.1.2- Les polymères inorganiques :** obtenus à partir des autres monomères principalement des dérivés du silicium ; de l'aluminium...

#### 2.2 -L'origine des macromolécules :

**2.2.1- Les polymères naturelles :** qui ont pour origine la matière vivante (bois ; cuir ; coton), ADN.

**2.2.2 Les polymères artificiels :** qui résultent de la modification chimique effectuée par l'homme de macromolécules naturelles sans altération profonde de la structure du squelette.

**2.2.3- Les polymères synthétiques :** qui sont fabriqués par l'homme et qui ont actuellement une importance pratique plus grande que les précédents. Ils sont synthétisés en vue d'applications variées.

#### 2.3- Les propriétés thermomécaniques :

**2.3.1- Les thermoplastiques :** constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées passant d'un état solide à l'état liquide par élévation de température cette propriété permet leur recyclage.

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

### **3-SYNTHESE DES POLYMERES :**

La transformation des monomères en macromolécules est appelée polymérisation il existe deux méthodes principales de polymérisation :

#### **3.1 -La polymérisation en chaîne :**

La formation des macromoléculaires procède par une réaction entre le monomère et le site réactif d'une chaîne en croissance avec régénération d'un site réactif suivant la nature de l'espace active on distingue la polymérisation radicalaire et ionique.

#### **3.2-La polymérisations par étape :**

La formation de la molécule procède par une réaction entre des monomères ou des oligomères portant au moins 2 groupes fonctionnelles appartenant à deux molécules (monomères ou oligomères) différente c'est le cas de la polymérisation par condensation et par addition<sup>4</sup>.

---

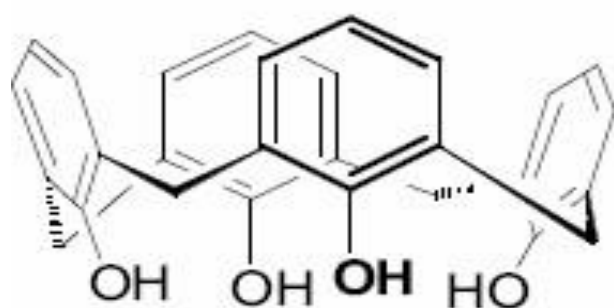
<sup>4</sup> -L'indispensable en polymères ; Geneviève M.L Dumas ; Roger I. Ben –Aim ; 1<sup>er</sup> édition 2008 pages 11-13

### II – LES POLYMERES CYCLIQUES :

#### *1-INTRODUCTION :*

Le monde de la chimie organique est peuplé de plusieurs millions de composés répartis entre des centaines de familles. Certaines de ces familles ont commandé l'attention des chimistes depuis de nombreuses décennies et ont atteint un niveau vénérable. Beaucoup d'autres sont arrivés plus récemment et n'ont pas encore réussi à s'établir leur place dans la hiérarchie d'importance chimique. Parmi ces derniers, on peut citer la famille de composés appelés les calixarènes qui bien que plus de 50 ans de longue date, n'ont attiré l'attention de la communauté chimique qu'au cours des dernières années.<sup>5</sup>

Les calixarènes sont des métacyclophanes qui dérivent de la condensation du phénol et du formaldéhyde dans différents milieux, malgré qu'ils sont connus depuis longtemps mais ce n'est qu'à la fin des années soixante-dix quand leurs structures ont été établies en solution mais qu'à l'état solide qu'ils sont devenus populaires<sup>6</sup>.



**Figure 1.2:** L'analogie entre la structure et la vase grec (Calixarène)

---

<sup>5</sup> -David Gutsche ; calixarènes Revisited ; 1998 ; page 1.

<sup>6</sup> -Luigi Mandalin ; Rocco Ungaro ; Calixarènes in action ; 2000 ; page 1.

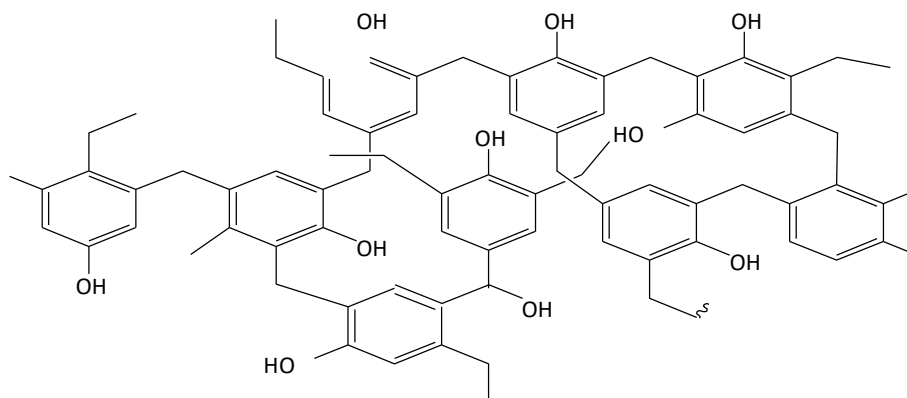


### 2-L'HISTORIQUE :

L'évolution de la chimie des résines phénoliques repose essentiellement sur des grandes dates aux quelles on associe des noms:

1-En1872, Adolph Von Baeyer 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).

2-En1907, Beacland de posa le brevet de fabrication de la bakélite obtenu après cuisson de la résine formé par condensation de phénol en milieu basique<sup>7</sup>



**Figure1.3 :** La structure d'un Polymère formo-phénolique entre croisé

3-En 1940, Niederl et Vogel proposent une description des résines polyphénoliques.

4-En 1944, Zinke et Ziegler étudient la condensation du formaldéhyde avec un p-alkylphénol évitant ainsi la condensation sur les positions para

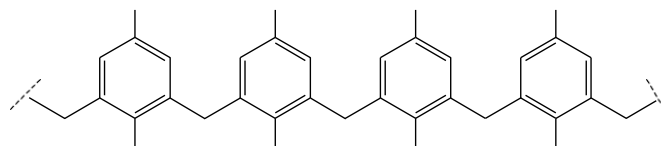
---

<sup>7</sup> -H.Knopp,L.A.Pilato,phenolic resins,Ecl.Springer Verlag,Berlin,1985

## Parti bibliographie : polymère et polymère cyclique

---

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



**Figure1.4** : La structure d'un Polymère formo-phénolique linéaire.

5-1948 ils obtinrent des composé très insoluble, pour les quels, ils propréservent une structure tétramérique cyclique<sup>8,9</sup>

6- 1958, Heyes et Hunfer préparèrent en dix étapes le tétramères cycliques dans p-méthyle phénol démontrant ainsi que les composés cycliques obtenues par Ziegler en chauffant du résolus pouvaient exister du point de vue stérique.<sup>10</sup>

La description véritablement détaillée de cette chimie n'est faite que dans les années 80 avec C.D.Gutsche, Il montre que la condensation du formaldéhyde avec un p-alkylphénol 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<sup>11</sup>.

---

<sup>8</sup> -A.Zink; E.Ziegler, Ben, 77, 1944,264.

<sup>9</sup> - A.Zink; G.Zingeuner,K.Hossinger,G.Hoggmann,Manastslr,77,1948,438.

<sup>10</sup> -B.T.Hayes, R.F.Hunter , J. Application.chem , 8 , 1918.743

<sup>11</sup> - massimba dibama hugues, calixarenes et composes apparentes a proprietes anti-infectieuses ; 2010.

### **3- LA NOMENCLATURE DES CALIXARENES :**

#### **3.1- Nomenclature selon Gutsche :**

C'est en 1978 que Gutsche utilise pour la première fois la dénomination « calixarène ». Ce nom vient de l'association du préfixe calix (dû à la ressemblance morphologique entre le tétramère cyclique et un type de vase grec appelé calice) et du suffixe « arène » dû à la présence d'unités phénoliques. Le nom utilisé par Gutsche était initialement donné à l'oligomère cyclique dérivée du phénol<sup>12</sup>. Il a été ensuite appliqué d'une manière plus générale, est utilisé de nos jours pour une large variété de structures. Il englobe les macrocycles à base de cycles hydroxylés autre que le phénol tels que les résorcinols ou pyrogallols et l'ensemble de. Un calixarène est donc par extension un macrocycle constitué de(n) unités phénoliques Le nombre d'unités phénoliques est représenté entre crochet. Il est inséré entre le préfixe calix et le suffixe arène. (Exemple : un macrocycle avec 4 unités phénoliques sera nommé calix [4] arène). Si le calixarène est substitué, la substitution est nommée avant le suffixe calix (exemple : le p-tertbutylcalix [4] arène)<sup>13</sup>.

#### **3.2- Nomenclature selon l'UPAC :**

La nomenclature la plus systématique a permis dans le quel le terme calixarènes est considéré comme s'appliquant uniquement au calixarène de base structure dépourvue de substituant. En conséquence le tétramère cyclique du p-tert butylphénol et le formaldéhyde acquiert le nom 5, 11, 17,23-tétra-tertbutylcalix[4]arène<sup>25,26,29,28</sup> tétrol ;le composé di-homooxa correspondant est le 7,13,19,25tétra-tert-butyle-2,3dihomo-3-oxacalix[4]arène-27,28,29,30-tétrol.

Le produit de résorcinol et d'acétaldéhyde est le 2, 8, 14,20-tétraméthylcalix [4] resorcirène 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22,24 octol les dérivés phénoliques est les

---

<sup>12</sup> -C.D.Gutsche,R.Muthu Krishnan,J.Orgchem.43,1978,4905.

<sup>13</sup> - Chimie ; Yannick DE gaetano ; nouveaux systemes complexants selectifs d'ions metalliques supportes 2010.

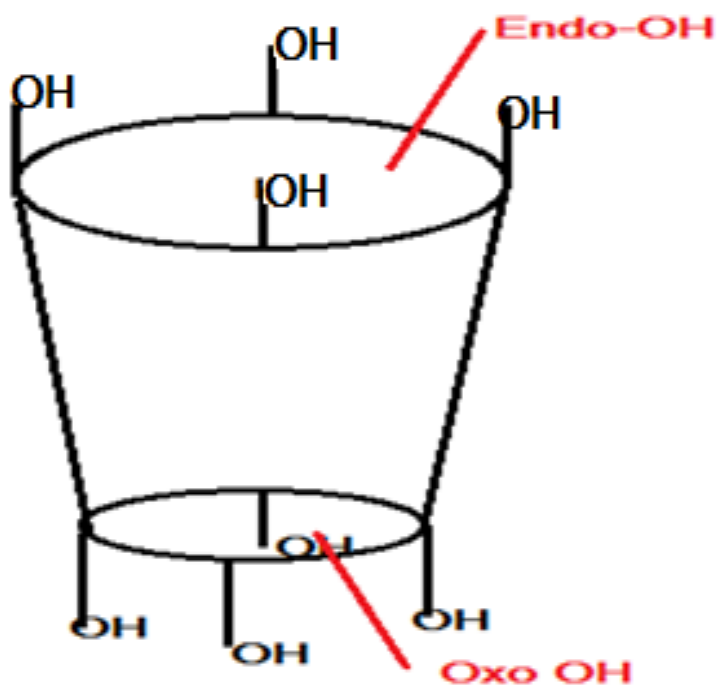
## Parti bibliographie : polymère et polymère cyclique

---

calixarènes dérivés de résorcinol peuvent être dérivés en se référant à ces dernières comme suit :

-Endo-OH calixarènes (c.à.d. le group OH orientés vers l'anneau)

-Oxo-OH calixarènes (c.à.d. le group OH orientés à l'opposé du groupe anneau)<sup>14</sup>



**Figure I.5 :** dérivés des calixarènes

---

<sup>14</sup> - C.D.Gutsche Calixarenes An introduction 2<sup>ème</sup> edition 2008.

### 4 - LES PROPRIETES DES CALIXARENES :

#### 4.1 Conformation des calixarène :

Les calixarènes sont constitués d'unités phénoliques et de ponts méthyléniques et présentent de ce fait plusieurs isomères conformationnels<sup>15,16</sup> a suggéré qu'elles dépendent de l'orientation de chaque groupe aryle par rapport au plan moyen défini par les ponts méthyléniques et a présent quatre possibilités.

Le contrôle régio-stéréosélectif et stéréosélectif dans la fonctionnalisation des Calix [4] arène et Calix [6] arènes, fournit l'outil synthétique fondamental pour former ces macrocycles et permet l'obtention de récepteurs capables de reconnaître sélectivement les cations, anions et molécules neutres. Les techniques RMN ont prouvé leur importance fondamentale pour clarifier les propriétés conformatrices des ligands calixarène et leurs complexes. Selon Gutsche Les Calix [4] arènes, peuvent exister en quatre conformations limitantes à savoir le cône, le cône partiel, le 1,3-alternée et le 1,2-alternée. Lorsque le volume stérique des groupes R est inférieur ou égal à celui de l'éthyle, il existe un isomérisme conformationnel entre les quatre conformations et, à l'aide d'expériences dynamiques <sup>1</sup>H NMR il est possible d'étudier la flexibilité et les préférences conformationnelles de ces dérivés. Par contre, lorsque les groupes R sont supérieurs à l'éthyle le macrocycle est fixé dans une ou plusieurs des quatre structures du graphique la compréhension des propriétés de conformation et de liaison des couronnes<sup>17</sup>.

---

<sup>15</sup> -J.W.Conforth, P.Darcyttart, j.pharmacol, 10,1995,73.

<sup>16</sup> -J.W.Conforth,E.D.Margan,K.T.POTLS,Tetrahedron,29,1973,1659.

<sup>17</sup> -A. Casnati; J. de Mendoza; D. N. Reinhoudt; R. Ungaro; Conformations by Means of NMR Techniques;526.

4.1.1- Représentations schématiques de la principale conformation des Calixarenes :

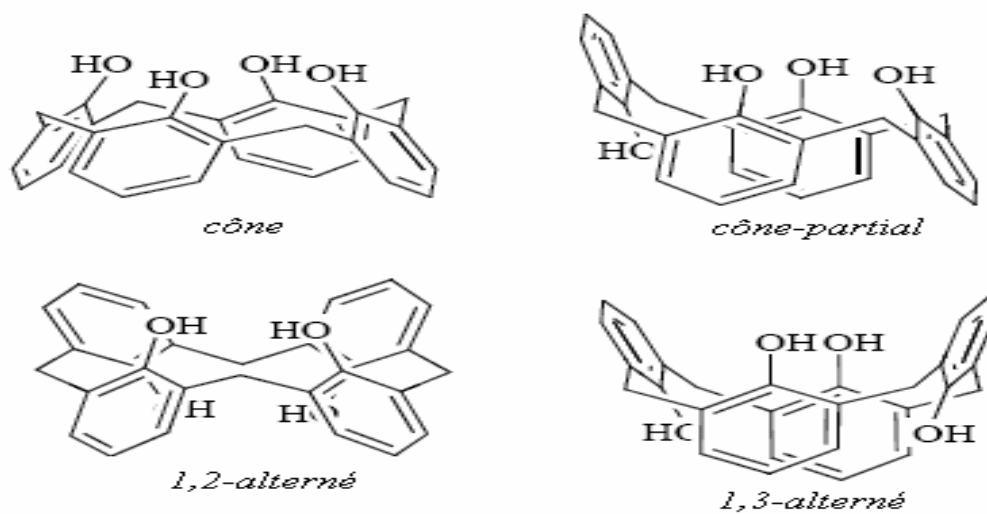


Figure 1.6 : principales Conformères de Calix [4] arène.

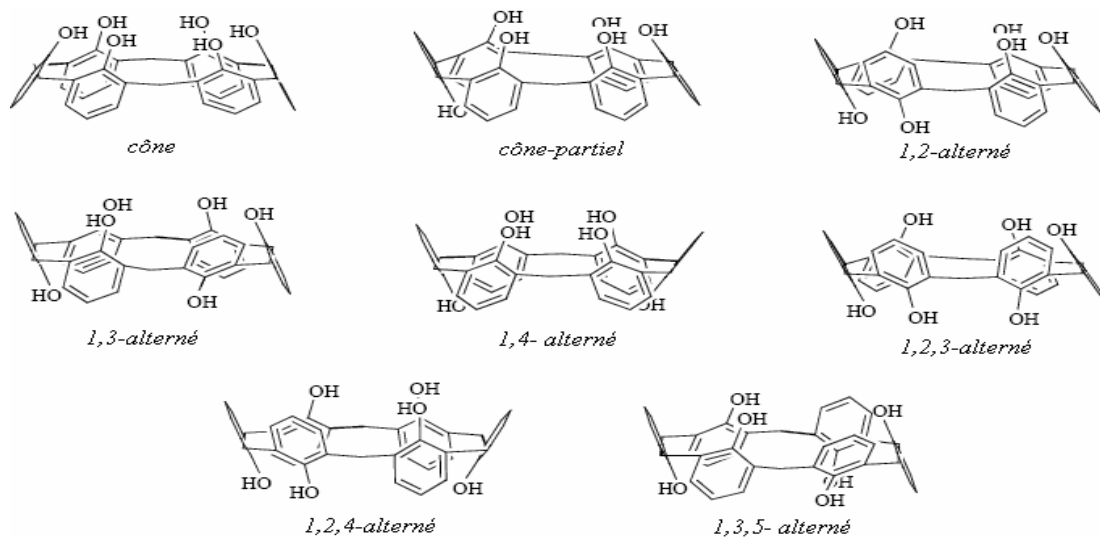


Figure 1.7 : principales Conformères de Calix [6] arène.

### 4.2-les Réaction des calixarène:

Les calixarènes sont bien connus pour leur capacité à former des complexes d'inclusion avec une large variété d'espèces organiques et inorganiques (ions métalliques et organiques, petites molécules neutres, etc...)<sup>18</sup>.

Beaucoup de calixarène forment des complexes cristallins avec une variété de petites molécules. Par exemple :

1. le p-tert-butylcalix [4] arène forme des complexes avec le chlore le toluène et la pyridine.
2. p-tert-butylidihomooxacalix [4] arène forme un complexe avec le méthylène chlorure.
3. le p-tert-butylcalix [5] arène forme des complexes avec l'isopropyle et l'acétone.
4. p-tert-butylcalix [6] arène forme un complexe contenant Chloroforme et méthanol.
5. p-tert-butylcalix [8] arène forme un complexe avec les chloroformes.

La ténacité avec laquelle la molécule ci-dessus varie considérablement au sein de ce groupe, Attendu que l'octamère cyclique perd du chloroforme lorsqu'il la stabilise quelques minutes à température ambiante et à pression atmosphérique.<sup>19</sup>



**Figure 1.8 :** Les Complexes des calixarène avec des métaux.

<sup>18</sup> -Anonym <https://www.icmmo.u-psud.fr/fr/equipes/lci/thematiques/systemes-hybridation-mixte-vers-lapres-c60/materiaux-base-de-calixarenes-pour-la-decontamination-et-la-recu/>.

<sup>19</sup> -C. DAVID GUTSCHE; Calixarenes; 16; 1983.

### 5 -SYNTHESE DES CALIXARENES :

En général les calixarènes sont synthétisés selon deux méthodes en une seule étape et la synthèse en plusieurs étapes<sup>20</sup>.

Les calixarènes ont resté pendant trois décennies à la suite de leurs découvertes dans les années quarante ; les premières procédures pour leur préparation en une seule étape étaient avec aucune reproduction, les années quatre-vingt engendrent l'introduction de procédures faibles pour la préparation de p-tért-butylcalix [4] arène p-tért-butylcalix [6] arène et p-tért-butylcalix [8] arène<sup>21</sup>.

L'obtention des calixarènes peut être résumée ainsi :

- 1-formation des oligomères linéaires suivie de leur cyclisation.
- 2- une température réactionnelle élevée favorise le P-tért-butylcalix [4] arène.
- 3-une grande quantité de base comme KOH ou RbOH est nécessaire à la formation préférentielle P-tért-butylcalix [6] arène<sup>22</sup>.

#### 5.1– synthèse des calixarène à base de résorcinol :

##### 5.1.1-au milieu acide:

Le produit isolé de la réaction catalysée par un acide de résorcinol et de formaldéhyde.

En 1892 ; on lui a d'abord attribué une structure épimérique linéaire mais sa structure non cristalline, est caractéristique réfractaire a suggère que c'était en fait un polymère.les résorcinol est le formaldéhyde sont dont on sait qu'ils égalisent à la fois dans des conditions induites par la base et dans des conditions catalysés, les aldéhydes moins réactifs que les formaldéhydes cependant régissant avec le résorcinol pour donner des tétramères cycliques.

---

<sup>20</sup> F.vocanson, R.Lamatnine, sepramal.chem 7, 1996,19.

<sup>21</sup> - C.davide goutche; calixarène Revisited; 1998; page 11.

<sup>22</sup> F.vocanson, R.Lamatnine, sepramal.chem 4, 1994,153.



### 5.1.2 –au milieu basique:

La synthèse originale de ZINK utilisant du NaOH comme base pour induire la condensation de p-alkylphénols avec le formaldéhyde l'induction de base demeure la méthode de choix pour la synthèse en une seule étape de trois calixarènes majeurs que les deux calixarènes mineurs, Étonnamment cependant cette synthèse qui fonctionne avec une telle flexibilité contrôlable dans la production de produits purs à partir de p-tért-butylphénol fonctionne généralement beaucoup moins bien avec la plupart des autres phénols donnant des mélange difficilement séparable. Le contrôle minutieux des conditions de réaction qui est la clé du succès du p-tért-butylphénol, n'a pas encore trouvés d'application comparable avec la plupart des autres p-alkyl phénols étudiés.

Les caractéristiques essentielles de la synthèse des trois principaux calixarène à partir de p-tétr- butylphénol sont :

1-La condensation du phénol avec HCHO en utilisant NaOH (0.045mol) comme la base suivie d'une solution dans l'éther di phénylique et d'un chauffage a reflux pendant 1.5-2h pour produire du p-tert-butylcalix [4] arène.

2-Le chauffage d'une solution du phénol et de la formaline avec un KOH (0.34mol) suivie d'une dissolution dans le Xylène et d'un chauffage de 3-4h pour produire du p-tert-butylcalix [6] arène.

3-Le chauffage d'une solution du phénol et du para formaldéhyde dans xylène avec NaOH (0.03mol) pour produit p-tert-butylcalix [5] arène<sup>23</sup>

---

<sup>23</sup> zoair Asfari, voker Bohmer, Jack harrow field, Jacques Vicen, calixarens2001, 2002

### 5.2– synthèse des calixarène à base de phénol :

Bien que la réaction basique du P-tert-butylphénol avec le formaldéhyde reste la méthode de choix pour synthétiser les calixarènes majeurs et mineurs.

Acide catalyse dans des conditions appropriées, donne également un produit composé de oligomère cycliques plutôt que linéaire, les grand oligomères cycliques étant présents dans les des quantités relativement plus importantes que dans le produit de base.<sup>24</sup>

### 5.3 -synthèse de condensation par fragmentes de calixarène :

La cyclisation peut se faire par exemple par réaction d'un trimère linéaire approprié avec le phénol bis bromométhylé correspondant. Condensation d'un dimère avec un dimère bis bromométhylé est une autre possibilité. Alors que les premières expériences ont été réalisées dans de l'acide acétique dans des conditions de dilution élevée, similaires à la cyclisation de la synthèse par étapes, le système actuellement préféré est le dioxane et  $\text{TiCl}_4$  comme milieu réactionnel, et Utilisation d'une procédure de paiement unique La plupart probablement le  $\text{TiCl}_4$  n'agit pas seulement comme un catalyse de Friedel-Krafts mais aussi comme un modèle. Études structurales aux rayons X de plusieurs complexes entre le Calix [4] arène et le Calix [6]arène avec  $\text{TiCl}_4$  suggèrent la pré orientation de trois phénoliques qui sont liés par leurs oxygènes phénoliques à l'atome de titane on utilise un composé tri nucléaire, contenant un motif phénol éther dans le groupe au milieu, le rendement total du Calix[4]arène diminue à environ un dixième de celui de la valeur habituelle et, en outre le Calix[4]arène libre est observé en plus du son mono éther, Bien que des rendements allant jusqu'à 50 % aient été obtenus dans le cadre d'expériences uniques, en général, le rendement du produit pur est de l'ordre de 15-25 %.

---

<sup>24</sup> - C.davide goutche; Calixarenes An introduction; 2<sup>eme</sup>edition ; 2008.

Les conditions sont différentes pour différents composés et ne peuvent pas être entièrement généralisées.

Le faible rendement (par rapport à la synthèse en pot) doit être vu en lumière de l'itinéraire assez simple vers un différemment substitué car les phénols bis bromométhylés sont facilement disponibles par Bromo méthylation directe. La ou par l'intermédiaire des composés bis hydroxy méthyles et symétriquement ; Les trimères substitués peuvent être obtenus à partir des deux par condensation avec un excès de phénols p-substitués.<sup>25</sup>

### **5.4- Synthèse des composés apparentés au calixarènes :**

#### **5.4.1-les homocalixarènes:**

Une variété d'homocalixarènes ont été préparés dans lesquels deux ou plusieurs atomes de carbone comprennent un ou plusieurs des ponts entre l'aryle en moitié. Par exemple, un calixarènes portant deux ponts 2-carbone a été préparé par traitement de l'acide calixarènes métacyclophanes (n=5) avec du para formaldéhyde en présence de LiOH. Dans un rendement de 89%. Avec CsOH comme base aucun produit n'est obtenu Bien que, curieusement le traitement de (n = 6) dans des conditions similaires donne une valeur de rendement de 78 %.<sup>26</sup>

#### **5.4.2-les oxocalixarènes :**

D'après les premiers travaux de Sommer et Staab, Gilbert et Lehmann En 2005 Katz a rapporté la synthèse de tétra nitro-oxa Calix [4] arènes par un temps court. (15 min) réaction à température ambiante de quantités équimolaires de résorcinols avec 1,5-di fluoro-2,4-di nitrobenzène dans le DMSO en utilisant la base K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

En vertu de ces des conditions exceptionnellement douces, des rendements élevés (75 à 92 %).

---

<sup>25</sup> -Bernard Dietrich ; Poulette Viout ; Jean-Marielhen ; aspects-de-la-chimie-des-composes-macrocycliques ; Edition du CNRS1991

<sup>26</sup> C. David Gutsche; Calixarenes Revisited; 1998.

Katz a suggéré que la formation d'oxacalix [4] arène était se déroulant dans des conditions d'équilibre et que les rendements élevés et les sélectivités élevées observées étaient dues au fait que les oxa Calix [4] arènes étant les thermodynamiquement produits préférés (les produits préparés thermodynamiquement).<sup>27</sup>

### **5-APPLICATION DES CALIXARENES :**

#### **5.1-des résines phénoliques :**

Les résines phénol-formaldéhyde ont été les premiers polymères entièrement synthétiques à être commercialisés. Dans les premières décennies du 20<sup>e</sup> siècle la bakélite, un plastique phénolique de marque déposée, a révolutionné le marché des pièces moulées et laminées destinées à l'équipement électrique. Les phénols phénoliques sont encore des polymères industriels très importants, bien que leur utilisation la plus courante aujourd'hui soit dans les adhésifs pour le collage du contreplaqué et d'autres produits de construction en bois. La composition chimique du phénol et du formaldéhyde et leur combinaison en réseaux de grosses molécules liées en permanence sont brièvement expliquées dans le polymère de condensation aldéhyde <sup>28</sup>

#### **5.2-des Calixarenes :**

La modification chimique des calixarènes a donné lieu à une panoplie de structures qui ont trouvées leur application dans divers domaines. La plupart de ces applications sont basées sur leurs propriétés complexantes ou extractantes ce qui a occasionné la synthèse de plusieurs détecteurs chimiques<sup>29</sup> pour l'extraction des cations, des anions des molécules neutres et même des produits radioactifs,<sup>30</sup> de développer des nouvelles phases

---

<sup>27</sup> -Placido Neri • Jonathan L. Sessler Mei-Xiang Wang; Calixarenes and Beyond; 2016.

<sup>28</sup> - Anonym- <https://www.britannica.com/science/phenol-formaldehyde-resin>

<sup>29</sup> - Cadogan, F.; Nolan, K.; Diamond, D. Sensor Applications. In Calixarenes 2001; Springer, Dordrecht, 2001; pp 627–641

<sup>30</sup> - Arnaud-Neu, F.; Schwing-Weill, M.-J.; Dozol, J.-F. Calixarenes for Nuclear Waste Treatment. In Calixarenes 2001; Springer, Dordrecht, 2001, 642–662

## Parti bibliographie : polymère et polymère cyclique

---

stationnaires<sup>31</sup> à base de calixarène et créer des transporteurs membranaires.<sup>32</sup> Vue leur faible toxicité, les calixarène ont trouvés leur application dans le domaine biologique en tant qu'agents anticancéreux<sup>33</sup> et des nouveaux systèmes de délivrance médicamenteux.<sup>34,35</sup> La chimie des calixarène a donné lieu à un grand nombre de brevets qui traduit leur utilité potentielle. A titre d'exemple, les brevets déposés en 2015 traitaient, la teinture du cuir à l'aire d'un calixarène-résorcinol-sulfoné hydrosoluble,<sup>36</sup> l'inhibition de l'*Escherichia Coli* et la *Staphylococcus aureus* par des complexes de calixarène-terre rare comportant des triazoles et thiadiazoles présentant une forte activité antibactérienne.<sup>37</sup> Deux détecteurs fluorescents à base de thiacalix [4] arène ont été développés pour la détection par imagerie fluorescente de  $Zn^{2+}$  et  $F^{2+}$  dans des cellules cancéreuses actives dans le corps humain.<sup>38</sup> Une nouvelle approche pour la synthèse de détergents amphiphiles à base de calixarène glycoside et leur utilisation pour extraire et stabiliser des protéines membranaires fonctionnelles a été décrite.<sup>39</sup> Les calixarène ont été aussi exploités en tant que catalyseurs de réactions chimiques. Une procédure de catalyse de l'époxydation du cyclooctene par le sel de calixarène ammonium de l'acide perrhénique a été rapportée.<sup>40</sup>

---

<sup>31</sup>- Milbradt, R.; Böhmer, V. Calixarenes as Stationary Phases. In Calixarenes 2001; Springer, Dordrecht, 2001; 663–676.

<sup>32</sup>- Mutihac, L.; Buschmann, H. J.; Diacu, E. Calixarene Derivatives as Carriers in Liquid Membrane Transport. Desalination 2002, 148 (1), 253–256.

<sup>33</sup>- Yousaf, A.; Hamid, S. A.; Bunnori, N. M.; Ishola, A. Applications of Calixarenes in Cancer Chemotherapy: Facts and Perspectives. 2015, 9, 2831–2838.

<sup>34</sup>- Ângelo De Fátima, S. A. F. Calixarenes as New Platforms for Drug Design. Current Drug Discovery Technologies 2009, 6 (2), 151.

<sup>35</sup>- Zhou, Y.; Li, H.; Yang, Y.-W. Controlled Drug Delivery Systems Based on Calixarenes. Chinese Chemical Letters 2015, 26 (7), 825–828.

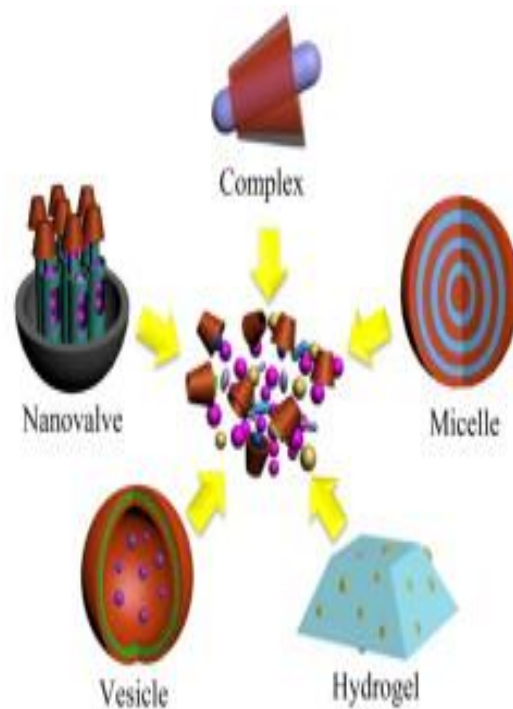
<sup>36</sup>- Ma, J.; Zhang, P.; Zhou, Y.; Lyu, B.; Gao, D.; Water-Soluble Sulfonated Resorcinol Calixarene Tanning Agent Applied to Tanning of Leather and Preparation Method of Tanning Agent. CN104357593 (A), February 18, 2015.

<sup>37</sup>- Li, D.; Liu, Y.; Gong, D.; Chen, W.; Liu, Y. Calixarene-Rare Earth Complex and Its Preparation Method and Use. CN104311546 (A), January 28, 2015.

<sup>38</sup>- Zeng, X.; Li, L.; Zeng, L.; Zhu, Q.; Mou, L. Method for Applying Calixarene Fluorescent Probes to Fluorescent Imaging of  $Zn^{2+}$  and  $F^{-}$ . CN104819966 (A), August 5, 2015.

<sup>39</sup>- Julien, D. Synthesis of Amphiphilic Calixarene Glycoside Detergents and Use of Same for Extracting and Stabilizing Native Functional Membrane Proteins. GB2525384 (A), October 28, 2015

<sup>40</sup>- Chen, P.; Zang, S.; Zhou, M.; Wu, S.; Wu, Q.; Zhang, Y.; Method for Catalyzing Epoxidation of Cyclooctene by Calixarene Ammonium Salt of Perrhenic Acid. CN105017177 (A), November 4, 2015.



**Figure1.9** : Applications des calixarène<sup>41</sup>.

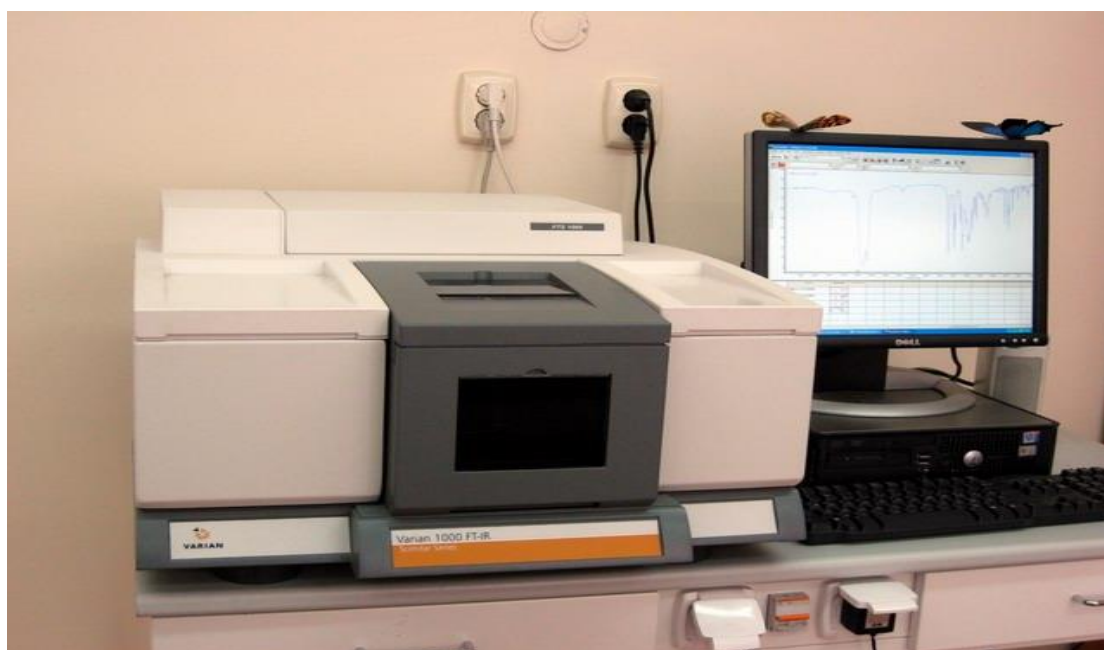
---

<sup>41</sup> -Zhou, Y., Li, H., & Yang, Y.-W. (2015). Controlled drug delivery systems based on calixarenes. Chinese Chemical Letters, 26(7), 825–828. doi:10.1016/j.ccl.2015.01.038 .

## 1-Les méthodes d'analyses spectroscopiques :

### 1.1- Spectroscopie infrarouge :

Les spectres infrarouges sont la représentation de la variation d'absorption d'énergie en fonction de la longueur d'onde due aux interactions des radiations électromagnétiques avec des vibrations naturelles de molécules polyatomiques<sup>1</sup>



**Figure 2.1 : Un spectrophotomètre infrarouge.<sup>2</sup>**

De nombreux appareils de taille réduite, autonomes, utilisés pour la protection du personnel et des applications ciblées, dont les contrôles d'alcoolémie faits au moyen des éthylomètres, sont basés sur des mesures d'absorbance dans le moyen ou le proche infrarouge. Leur conception est beaucoup plus simple que celle des spectrophotomètres précédents. Prévus pour évaluer des absorbance très faibles ( $1.10^{-5}$ ), ils peuvent cependant mesurer de manière

---

<sup>1</sup> - F. Pageau, "Les nettoyeurs industriels et institutionnels", Chimiste, 10(05) : 6-8 1996.

<sup>2</sup>- Anonym- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie\\_infrarouge](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge).

## Technique d'analyse et généralité sur l'argile

---

fiable des concentrations de l'ordre de la ppm pour des gaz tels le mono ou dioxyde de carbone, l'ammoniac, le méthanal, l'éthanol le méthane...(En tout une centaine de gaz ou composés volatils). La source peut-être une diode laser qui émet à une longueur d'onde précise ou un simple filament recouvert de silice (cas des éthylomètres). Le détecteur est du type pyroléctrique. Les mesures des taux de mono- et dioxyde de carbone des gaz d'échappement automobile sont établies par cette méthode<sup>3</sup>.

En chimie la spectroscopie infrarouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques et les structures dans certaines molécules simples<sup>4</sup>.

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes, de leurs liaisons et de l'intensité de liaison de leur environnement de leur état. Pour une fréquence donnée de la lumière incidente les liaisons des molécules entrent en résonance : l'énergie produite et alors absorbée par la matière ce qui a pour effet l'atténuation de l'intensité lumineuse transmise. Chaque liaison possède une fréquence de résonance précise ce qui permet d'identifier des groupements d'atomes grâce à la spectroscopie infrarouge (IR). En effet de nombreuses liaisons possèdent leur fréquence de résonance dans le domaine infrarouge de 0,7  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ <sup>5</sup>.

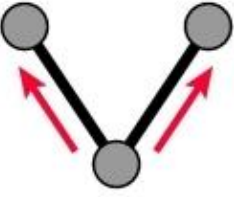
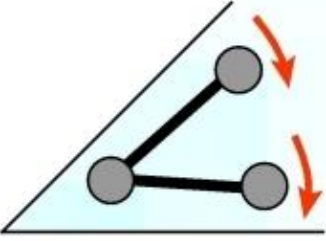
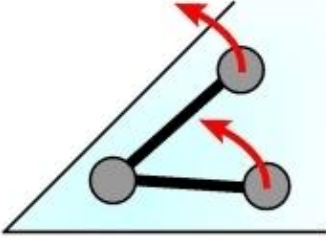
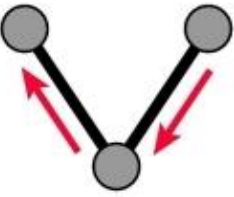
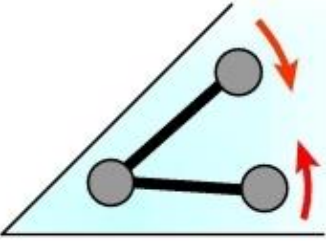
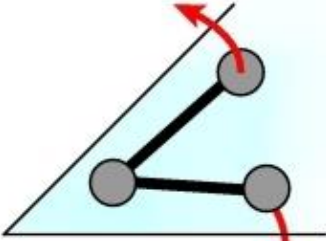
---

<sup>3</sup> -Francis Rouessac Annick Rouessac ; Daniel Cruché ; ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes ; 6<sup>ème</sup> édition.

<sup>4</sup> -Anonym [http://www.sciencesenligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi\\_gen/spectro/ir/spectro\\_ir.htm](http://www.sciencesenligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_gen/spectro/ir/spectro_ir.htm).

<sup>5</sup> -Anonym <http://tpe1s42013.e-monsite.com/pages/iii-1-la-spectrometrie-uv-de-masse.html>.



vibrations d'allongement (stretching)	vibrations de déformation (bending)	
	dans le plan	hors du plan
 <p style="text-align: center;"><i>symétrique</i></p>	 <p style="text-align: center;"><i>bascule (rocking)</i></p>	 <p style="text-align: center;"><i>balancement (wagging)</i></p>
 <p style="text-align: center;"><i>asymétrique</i></p>	 <p style="text-align: center;"><i>cisaillement (scissoring)</i></p>	 <p style="text-align: center;"><i>torsion (twisting)</i></p>

**Figure 2.2 : Les types de vibrations de liaisons covalentes<sup>6</sup>.**

### 1.1.1-Préparation d'échantillons :

Les échantillons gazeux ne nécessitent que peu de préparation avant purification, mais par contre requièrent normalement une cellule de mesure avec une longueur de parcours importante (typiquement entre 5 et 10 cm) les gaz n'absorbant que peu dans l'infrarouge.

Les échantillons liquides peuvent être placés entre deux plaques d'un sel très pur (habituellement le chlorure de sodium, ou sel de table, bien qu'un nombre important d'autres sels comme le bromure de potassium ou le fluorure de calcium sont aussi utilisés).

Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent donc pas de bandes supplémentaires dans le spectre. Cependant, comme de nombreux sels sont très solubles dans l'eau, les échantillons et agents de lavage doivent être anhydres.

<sup>6</sup> -Anonyme <https://greeninytho.ml/modes-vibratoires-de-sulfate-de-molecules>.

## Technique d'analyse et généralité sur l'argile

---

Les échantillons solides peuvent être préparés de quatre manières majeures :

1. La première d'entre elles est de broyer l'échantillon avec un agent liant dans un mortier avec un pilon. Un film mince de ce broyat est appliqué sur les plaques et mesuré.
2. La deuxième méthode consiste à moudre finement une quantité de l'échantillon avec un sel purifié spécialement (comme le bromure de potassium) afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers laquelle un faisceau de spectromètre peut passer.
3. La troisième technique est dite de déposition de film et elle est principalement utilisée pour les matériaux polymères. L'échantillon est tout d'abord dissous dans un solvant non hygroscopique et adéquat. Une goutte de cette solution est déposée à la surface d'une cellule de KBr ou de NaCl. La solution est ensuite évaporée jusqu'à séchage complet et le film ainsi formé sur la cellule est analysé directement.  

Il faut faire attention à ce que le film ne soit pas trop épais, empêchant la lumière de le traverser. Cette technique permet des analyses qualitatives.
4. La quatrième méthode est l'utilisation de la microtomie afin de découper un film mince (de 20 à 100  $\mu\text{m}$ ) dans un échantillon solide. C'est l'un des plus importants moyens d'analyse des produits plastiques rejetés par exemple, car cette technique préserve l'intégrité physique globale de l'échantillon. Il est important de savoir que les spectres obtenus à partir de différentes méthodes peuvent présenter de légères différences entre eux en raison des états physiques des échantillons.<sup>7</sup>

---

<sup>7</sup> -Anonym [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie\\_infrarouge](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge).

## 1.1.2- Table spectroscopique IR :

Tableau 01 : Tableaux de spectroscopie infrarouge simplifié<sup>8</sup>

Table spectroscopique IR simplifiée :

Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C <sub>tri</sub> - H	3000 - 3100	moyenne
C <sub>tét</sub> - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

Remarque :

C<sub>tri</sub> signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

C<sub>tét</sub> signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

### 1.1.2-Le spectre IR :

Les principales bandes caractéristiques du monomère résorcinol sont résumé ci-dessous :

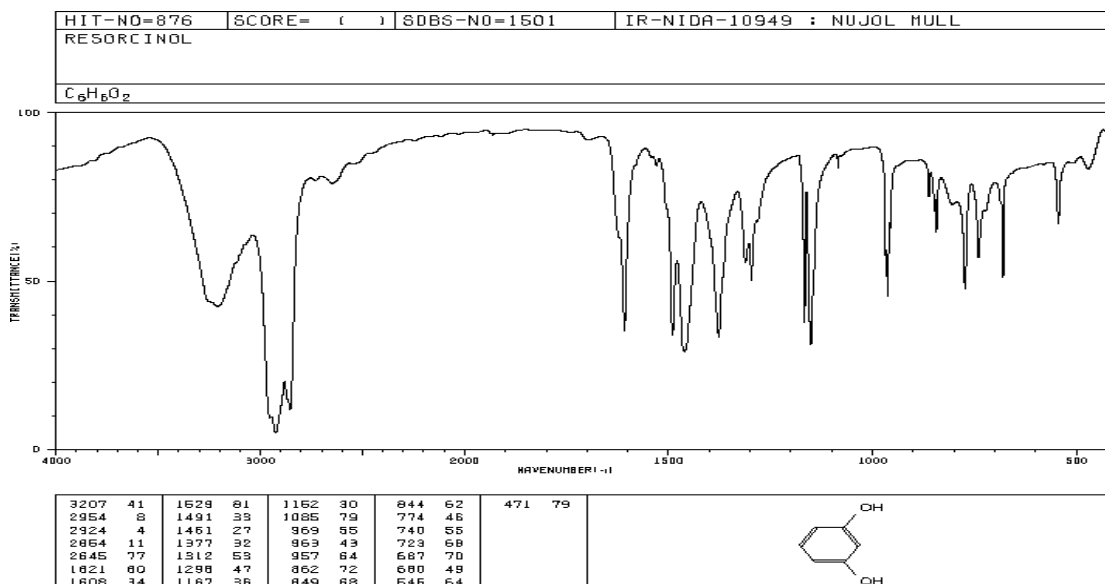


Figure 2.3: Le spectre infrarouge de résorcinol.<sup>9</sup>

<sup>8</sup>-Anonym <https://adamphysiquechimie.termiales.wordpress.com/2016/10/06/chap-4-analyse-spectrale/>.

Le spectre IR de la figure ci dessus représente des bandes d'absorptions caractéristiques du résorcinol et leurs attributions sont dans le tableau02

Tableau 02 : différentes bandes d'absorption IR du résorcinol.

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
3300	Vibration d'élongation OH d'hydroxyde
2900	Vibration d'élongation de liaison OH de phénol.
1160	Vibration d'élongation de liaison =C-H aromatique.
1600	Vibration d'élongation de liaison C=C aromatique.

### 1.2-- Spectroscopie RMN :

La résonance magnétique nucléaire est une technique d'analyse de petites molécules. Elle permet d'accéder à des informations sur la structure développée mais aussi sur la stéréochimie de la molécule. Cette technique est aussi utilisée pour des études conformationnelles de plus grosses molécules comme les protéines. Son application la plus courante est l'imagerie par résonance magnétique IRM. Comme dans toute méthode spectroscopique, le principe réside sur la perturbation (magnétique) d'un système (de noyaux) et l'observation de son retour à l'équilibre. Le signal, caractéristique du noyau observé, est ensuite transformé par une opération mathématique.<sup>10</sup>

---

<sup>9</sup>Anonyme [https://www.google.com/search?q=interpretation+du+spectre+infrarouge&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjX29q-iZ\\_iAhURDxQKHW](https://www.google.com/search?q=interpretation+du+spectre+infrarouge&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjX29q-iZ_iAhURDxQKHW).

<sup>10</sup> -évelyne chelain ; nadège lubin-germain ; maxi fiche Chimie organique JACQUES UZIEL ; 3<sup>ème</sup> édition : 2009, 2012, 2015.



**Figure 2.4 : Bruker 400 MHz (RMN des solides).**<sup>11</sup>

### 1.2.1-Le spectre RMN de proton :

La RMN du proton se limite à l'étude des noyaux d'atomes d'hydrogène qui sont désignés sous terme de "proton" car ils sont constitués d'un seul et unique proton .Elle est particulièrement intéressant en raison de l'abondance d'atomes d'hydrogène dans les molécules organiques.<sup>12</sup>

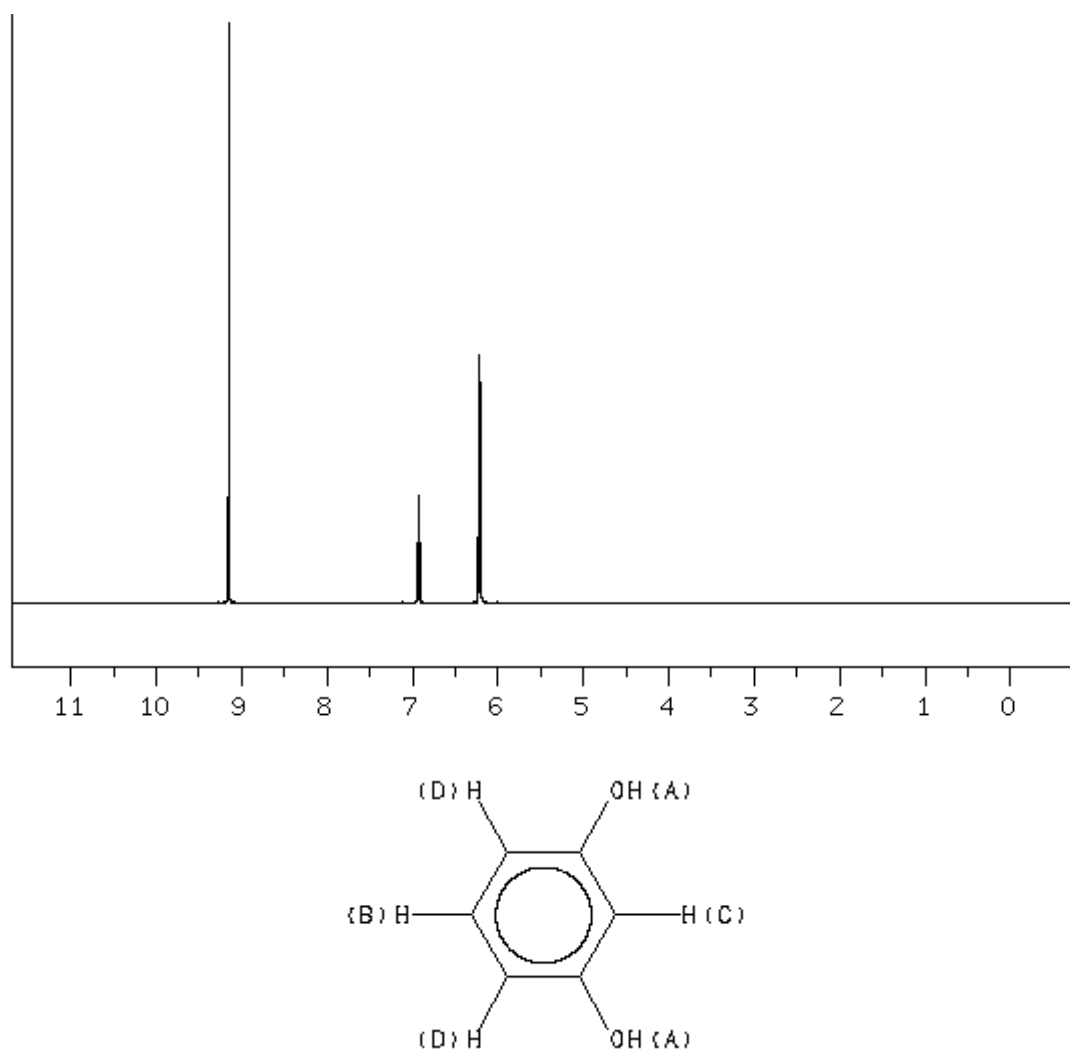
Citant le résorcinol comme exemple.<sup>13</sup>

---

<sup>11</sup>- Anonym <https://www.usherbrooke.ca/chimie/services-scientifiques/rmn/>

<sup>12</sup> -Anonym <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/terminale-s/la-spectroscopie/spectre-vrnm.html>.

<sup>13</sup> The *NMR* of (RESORCINOL108-46-3) Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy [http://www.hanhonggroup.com/nmr/nmr\\_en/RB03030010.html](http://www.hanhonggroup.com/nmr/nmr_en/RB03030010.html)



**Figure 2.5: spectre  $\text{RMN}^1\text{H}$  de résorcinol.**

Tableau 03 : Déplacement chimique de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de résorcinol.

$\sigma$ (ppm)	Attribution
9.25	A
6.929	B
6.22	C
6.21	D

## 1.2.3 -Le déplacement chimique :

Le déplacement chimique  $\delta$  (1H) dépend de nombreux facteurs :

- densité électronique (importance des effets inductifs).
- existence de liaisons-H (intra ou intermoléculaire).
- solvant.
- concentration.
- délocalisation (électrons  $\pi$ ).
- échange chimique (cas des protons labiles OH, NH ...) D.<sup>14</sup>

Intensité des émissions caractéristiques aux longueurs d'onde de certaines transitions électroniques spécifiques à des atomes.<sup>15</sup>

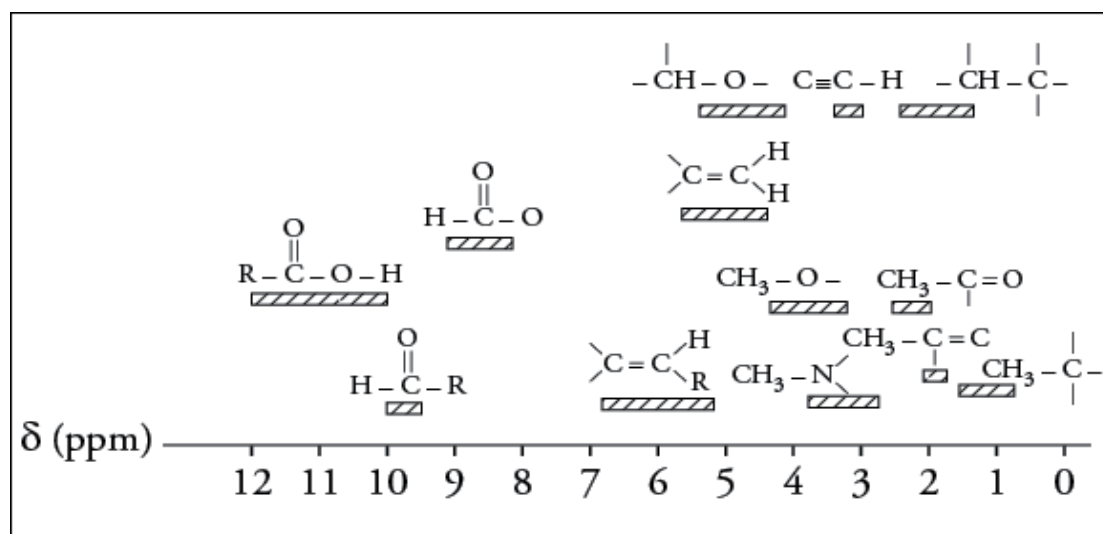


Figure 2.6 : Tables de déplacements chimiques RMN <sup>16</sup>

<sup>14</sup> -Anonym file:///C:/Users/cmib\_info/Downloads/coursL3\_2014\_RMN.pdf.

<sup>15</sup> -[https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie\\_d%27absorption\\_des\\_rayons\\_X](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_d%27absorption_des_rayons_X).

<sup>16</sup>-Anonym [http://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/liens/Jumber/pdf\\_chimie/Spectro\\_rmn.pdf](http://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/liens/Jumber/pdf_chimie/Spectro_rmn.pdf).

### 1.2.4- Caractérisation des calix[n]arènes par spectroscopie de RMN :

La RMN est une méthode d'analyse privilégiée pour l'étude des calixarènes en raison des nombreuses informations qu'elle peut procurer. Notamment, cette technique peut permettre d'identifier la structure des calixarènes formés, de déterminer la conformation qu'ils adoptent en solution et d'étudier leurs propriétés de complexation.<sup>17</sup>

### 1.3-Le banc kofler:

Le banc Kofler est constitué d'une plaque de métal inoxydable soumise à un gradient de température imposé par un système de chauffage électrique interne. La température est croissante de la droite vers la gauche et s'étend approximativement de 45 à 260 °C. Le solide dont on cherche à déterminer la température de fusion est déposé sur le banc puis poussé à l'aide de la spatule fournie par le constructeur. Un curseur rabattable permet de repérer la position à laquelle le solide fond. Il est relié à un chariot mobile horizontalement qui permet de lire la valeur de la température de fusion grâce à un index dont l'extrémité indique la température sur une échelle graduée. L'index est lui-même mobile verticalement ce qui permet d'étalonner le banc.<sup>18</sup>



Figure 2.7 : Le banc Kofler<sup>19</sup>

---

<sup>17</sup> Mémoire présenté par Lavendomme Roy en vue de l'obtention du grade de Master en Sciences Chimiques Nouvelle méthodologie pour la fonctionnalisation hautement sélective de calix[6]arènes

<sup>18</sup>-Anne-Sophie Bernard ; Sylvain Clède ; Matthieu émond ; Hélène Monin-Soyer ; Jérôme Quérard Techniques expérimentale en CHIMIE ; © Dunod, Paris, 2012.

<sup>19</sup> -Anonym [https://eduscol.education.fr/mchimie/di/nc/fiche\\_kofler.pdf](https://eduscol.education.fr/mchimie/di/nc/fiche_kofler.pdf).



## 2-L'ARGILE :

### 2.1-Généralités :

Le terme d'argiles désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ). En tant que matière première brute. L'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature l'importance des surfaces qu'elles développent la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.<sup>20</sup>

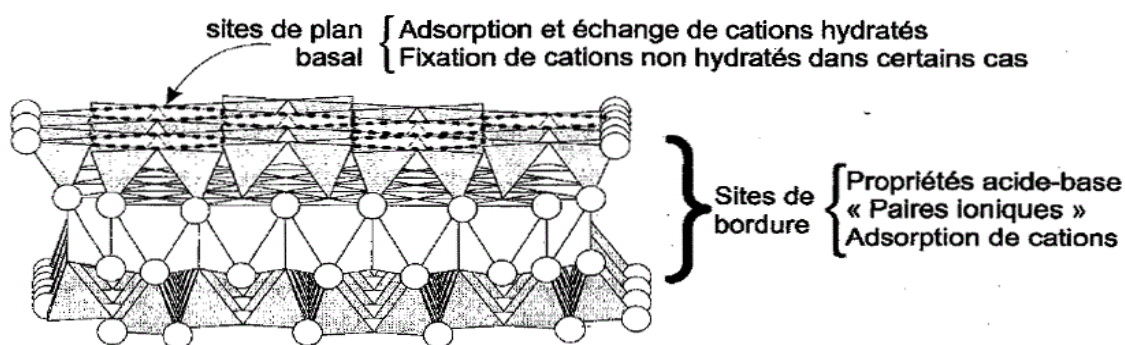


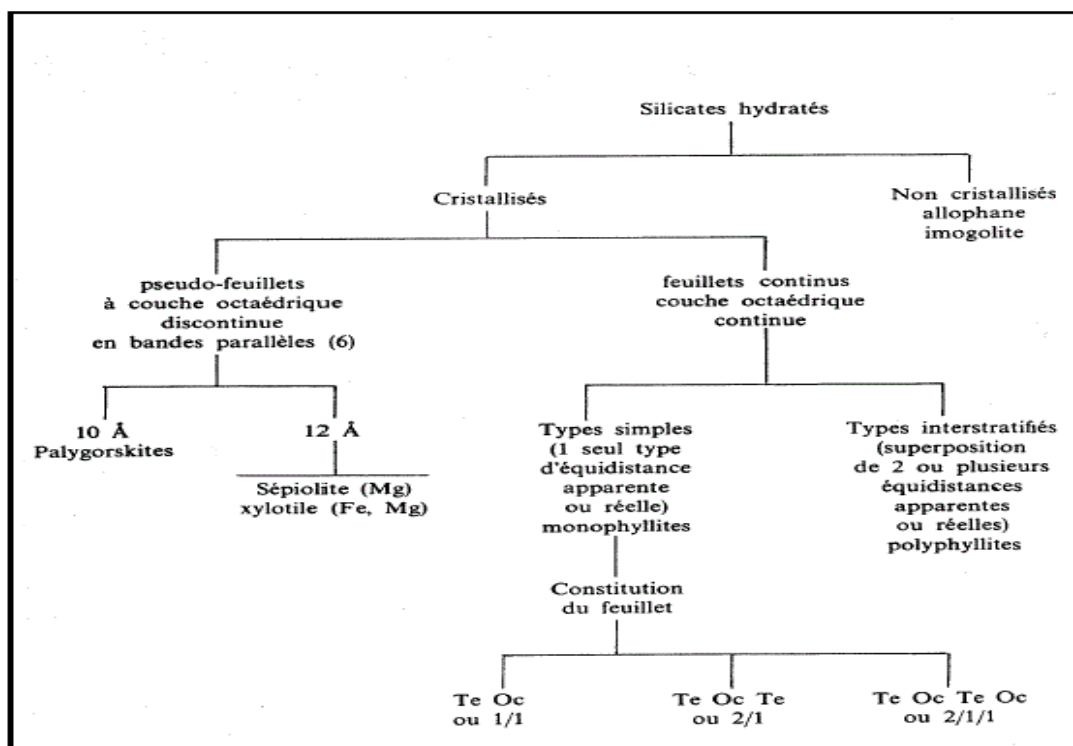
Figure 2.8 : Les différents types de sites de surface d'argile<sup>21</sup>.

<sup>20</sup> -Bouras O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat en Chimie et Microbiologie de l'Eau. Université de Limoges 2003.

<sup>21</sup> -[http://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences\\_Terre/Argiles/Argiles0.html](http://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences_Terre/Argiles/Argiles0.html).

## 2.2-classification d'argile :

Les argiles sont classées en trois grandes familles selon l'épaisseur des feuillets  $7\text{\AA}$  ;  $10\text{\AA}$  ;  $14\text{\AA}$  Ces feuillets correspondent à un nombre de couches d'oxydes Tétraédriques (Si) Octaédriques (Al, Ni, Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Mn, Na, K, ...). L'interstice entre feuillets peut contenir de l'eau ainsi que des ions (anions ou cations) Il en résulte des variations de la distance entre feuillets et donc des variations dimensionnelles macroscopiques de l'argile quand elle s'hydrate (dilatation ou gonflement) ou s'assèche (contraction ou retrait) pouvant provoquer des fissures.<sup>22</sup>



**Figure 2.9 :** Classification générale des minéraux argileux.<sup>23</sup>

<sup>22</sup> -Anonyme <https://slideplayer.fr/slide/7980396/>.

<sup>23</sup> -Anonym [http://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences\\_Terre/Argiles/Argiles0.html](http://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences_Terre/Argiles/Argiles0.html).

### **2.3-Les Propriétés et rôle des minéraux argileux :**

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Les minéraux argileux forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible: les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau En formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait.<sup>24</sup>

---

<sup>24</sup>-Anonym <https://slideplayer.fr/slide/11620914/>.

### 2.4 -L'activation d'argile :

Les argiles activées par attaque acide sont généralement employées pour la préparation des terres décolorantes et des catalyseurs acides.

L'effet de l'attaque par l'acide sulfurique sur les caractéristiques physicochimiques des argiles est fort dépendant des conditions du traitement (concentration de l'acide, température, temps de contact...). L'utilisation de solution d'acide concentré à des températures relativement élevées pendant de longues durées conduit généralement à une destruction profonde du réseau cristallin de l'argile avec la formation de quantité importante de silice amorphe. L'attaque de l'argile par l'acide se déroule selon un mécanisme bien déterminé qui commence par l'adsorption de l'acide sulfurique sur la surface du solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par les protons. Les protons échangés diffusent ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (coupure de liaisons chimiques existantes et formation d'autres liaisons). Les produits solubles de ces réactions chimiques sont par la suite désorbés dans la phase liquide. L'attaque chimique s'accompagne d'une dissolution progressive du solide qui peut conduire ensuite à la dislocation, voir l'effondrement sous des conditions sévères d'attaque, du réseau cristallin et la formation de la silice amorphe.

Les cations structuraux de l'argile ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) sont remplacés, au cours de l'attaque acide, par des protons  $\text{H}^+$  pour conduire à une augmentation substantielle de l'acidité de surface de l'argile.<sup>25</sup>

---

<sup>25</sup> Soumaya Bouguerra Neji et al. J. Soc. Chim. Tunisie, 2009, 11, 191-203.

### 2.5-Activation de l'argile au niveau du laboratoire :

Dans un Erlenmeyer on ajoute 500ml de l'eau distillée à 20g d'argile broyée en la laisse sous agitation pendant 2<sup>h</sup> d'autre part on prépare une solution d'acide sulfurique à 0.25M qu'on ajoute au mélange précédent, après on l'ajoute avec 200ml de l'eau distillée, et on laisse le mélange sous agitation durant 2 jours.

Après filtration, lavage, séchage et broyage la manganite doit être conservé dans des flacons bien scellés contre humidité.



**Figure2.10** : montage expérimentale de l'activation d'argile.

Le spectre IR de l'argile active :

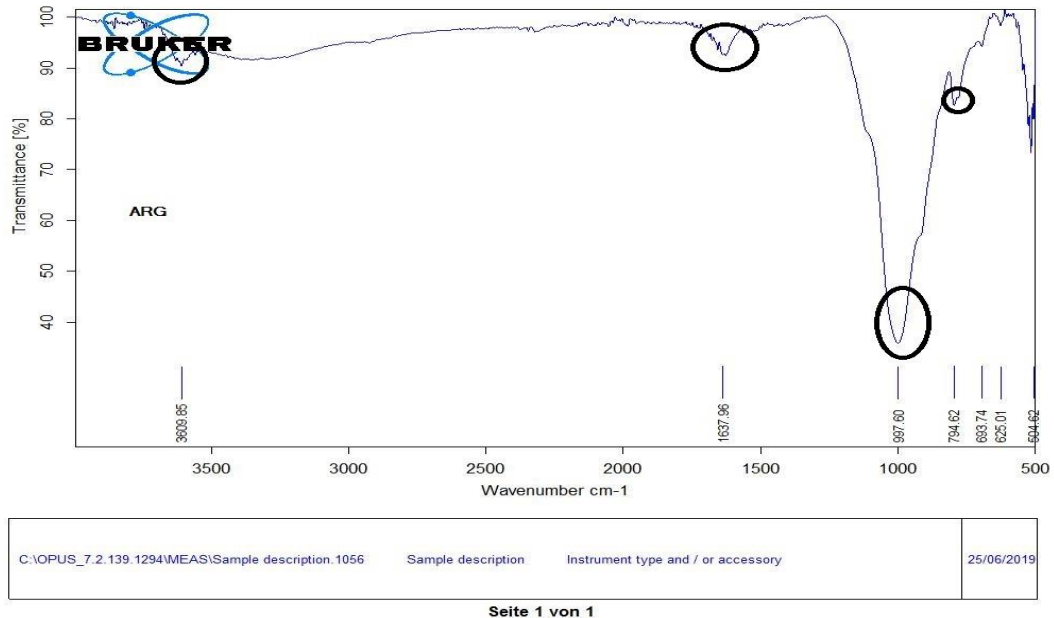


Figure 2.11 : spectre IR d'argile activé.

Le spectre IR de l'argile brute:

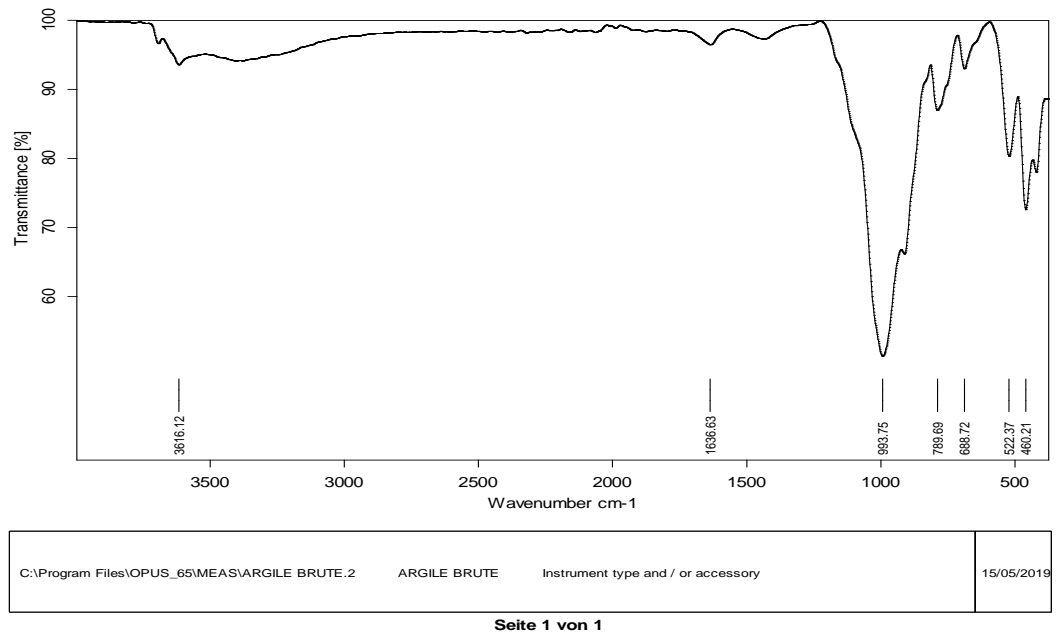


Figure 2.12 : spectre IR (théorique) d'argile activé.

Par comparaison on remarque que les 2 spectres sont identique donc l'activation d'argile (maghenite) à était réalisé.