

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES



Faculté de Technologie Département Génie procédés

Mémoire de Master

En vue de l'obtention du diplôme

De **MASTER** en génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

THEME

**Green Chemistry : Les supports solides dans les réactions de
polycondensation (Cas des calixarènes).**

Présenté par :

- ETTOUIL Djamila
- HACHELAF Hinda
- BENSALAM Djamila

Jury de soutenance :

AKSAS.Hamouche	M.CA	Examineur
BENOTMAN.Benamar	Professeur	Président
HACHEMI Messaoud	Professeur	Promoteur

Année universitaire : 2022-2023

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Recherche du département de chimie, de la faculté des technologies, à l'université M'hamed Bougara de Boumerdes UMBB.

Avant tout, nous tenons à remercier ALLAH tout puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et la patience durant nos années d'étude et surtout pendant la réalisation de ce mémoire

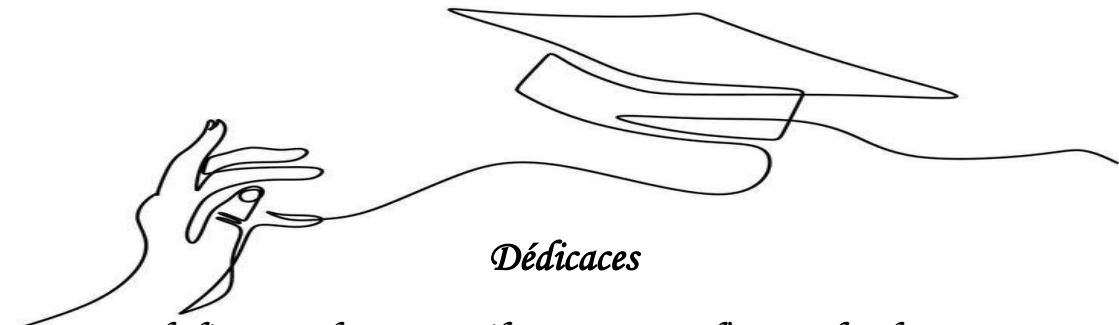
الحمد لله

Nous adressons les plus grands remerciements à notre encadrant, le Professeur

Mr. HACHEMI, d'avoir bien voulu nous diriger, et pour tous ses conseils.

Nous tenons également par ce passage à remercier **Mme ZAIDI**, chef de laboratoire à l'institut algérien de pétrole pour son aide.

Nos profonds remerciements vont aussi aux membres du jury pour leurs remarques judicieuses et leurs optiques enrichissantes qui vont valoriser notre mémoire.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour :

A la mémoire de Mon leader dans la vie qui aurait bien voulu voir cet instant

« Mon cher oncle H.Khoudir »

رحمة الله عليه.

*A La lumière de mes jours, la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur ; à
toi ma mère « Farida ».*

*A L'homme de ma vie, mon soutien moral et ma source de joie, celui qui a
sacrifié sa vie pour me voir réussir, à toi mon père « Smail ».*

A ma force dans la vie, à toi mon cher frère « Hicham ».

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, ma deuxième mère

« Hakima » et mes chères cousines « Sonia, Kenza et Samira ».

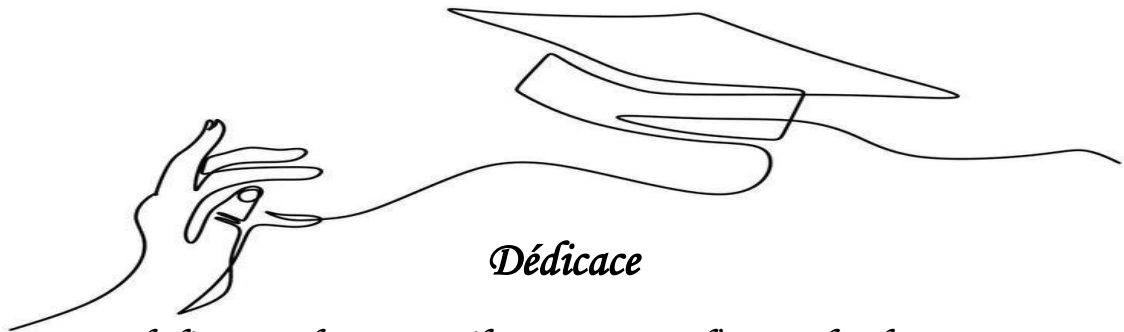
*A qui m'ont toujours soutenu tout au long de ma vie ainsi que mon parcours
universitaire, mes chères collègues :*

« Dahbia, Djamila, Loubna, Hadjer, Zahra et Imen »

A tous les membres de ma famille paternelle et maternelle

« HACHELAF » ; « AMIRAT ».

✿ HACHELAF HINDA



Dédicace

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour à :

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma
vie et mon bonheur ;*

*Maman que j'adore **Houria.***

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et
de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te
garde, a moi*

*Mon père **Abed-Elkader.***

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon exemple pour son soutien
inconditionnel, je vous remercie de tout mon cœur pour tout ce que vous avez fait
pour moi ma sœur **Sabrina.***

A ma petite princesse, a notre joie, ma source de bonheur, mon âme

*Ma merveilleuse nièce **Rania Meriem.***

*A mes frères, a mes deux chères tantes que j'aime **Karima et Fawzia Larkech.***

À ma source de motivation et mon inspiration.

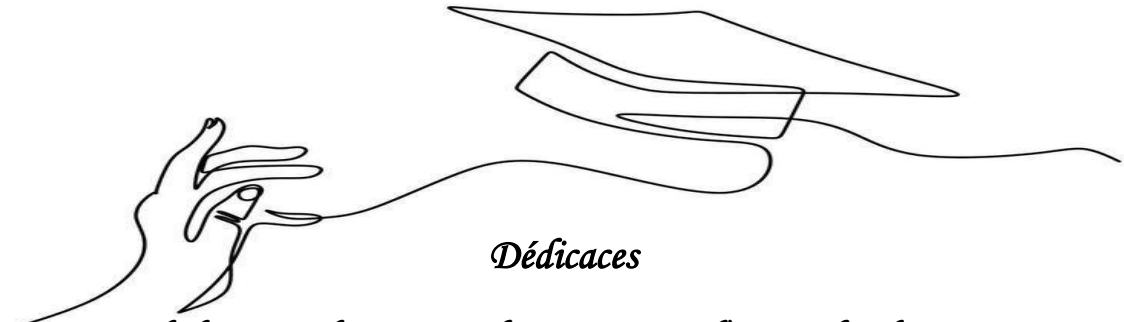
*Mon fiancé **Mohamed Islam et sa Famille.***

*A tous qui m'ont accompagné durant mon chemin d'étude merci pour tous les
bons moments qu'on a vécu ensemble*

*A mes chères amies : **Yasmine, Nadia, Hinda, Rania, Djamilia et Imen.***

*A tous les membres de ma famille paternelle et maternelle **Zorgani.***

♠ETIOUIL DJAMILIA



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour :

*A l'être le plus cher de ma vie ; ma mère « **Ratiba** ».*

*A celui qui m'a fait de moi une femme, mon père « **Mahfoud** ».*

*A mes chers sœurs précisément **Asma** et frères.*

A mes neveux et nièces.

*et mes chères cousines **dounia, chaima et yasmine**.*

A mon grand-père et ma grand-mère

رحمة الله عليهما.

*qui m'ont toujours soutenu tout au long de ma vie ainsi que mon parcours
universitaire*

mes chères collègues :

*« **Hinda , Hadjer ,Amina ,sarah, Loubna, maria, chams ,lydia et Imene** »*

A ceux avec qui j'ai passé les meilleurs moments de mon parcours universitaire.

∞ **BENSALEM DJAMILA**

Résumé

Depuis la prise de conscience des problèmes de santé humaine liée à la pollution et aux produits toxiques, plusieurs méthodes sont mentionnées avec comme objectif la protection de la santé et l'environnement. L'une de ces méthodes, c'est la chimie verte qui constitue alors un excellent moyen pour atteindre ces objectifs, par l'utilisation des catalyses hétérogènes en présence de supports solides à la place des solvants organiques dans les réactions stœchiométriques. Dans cette étude, nous avons testé plusieurs supports (Al_2O_3/KF , NaF , CsF etc. et enfin la bentonite. Cette dernière a constitué notre choix pour réaliser des réactions de condensation de p-tert-butylphénol sur un aldéhyde pour l'obtention de Calixarènes (matériaux très intéressants).

Les mots clés : Chimie verte, catalyse hétérogène, les supports solides, réactions de polycondensations, la bentonite, aldéhyde, phénol, les calixarènes

Abstract

Since awareness of human health problems linked to pollution and toxic products has grown, several methods have been mentioned with the aim of protecting health and the environment. One of these methods is green chemistry, which offers an excellent means of achieving these objectives, through the use of heterogeneous catalysis in the presence of solid supports instead of organic solvents in stoichiometric reactions. In this study, we tested several supports (Al_2O_3/KF , NaF , CsF etc.) and finally bentonite. The latter was our choice for carrying out condensation reactions of p-tert-butylphenol on an aldehyde to obtain Calixarenes (very interesting materials).

Keywords : Green chemistry, heterogeneous catalysis, solid supports, polycondensation reactions, bentonite, aldehyde, phenol, calixarenes.

المخلص

منذ تنامي الوعي بمشاكل صحة الإنسان المرتبطة بالتلوث والمنتجات السامة، تم ذكر عدة طرق بهدف حماية الصحة والبيئة. إحدى هذه الطرق هي الكيمياء الخضراء، والتي تقدم وسيلة ممتازة لتحقيق هذه الأهداف، من خلال استخدام التحفيز غير المتجانس في وجود دعومات صلبة بدلاً من المذيبات العضوية في تفاعلات القياس المتكافئ. في هذه الدراسة اختبرنا العديد من الدعومات (Al_2O_3 / KF ، NaF ، CsF .. إلخ) وأخيراً البنتونيت. كان هذا الأخير هو اختيارنا لإجراء تفاعلات تكثيف لبارا-تارت-بوتيلفينول على ألدهيد للحصول على الكالليكساران (مواد مثيرة جداً للاهتمام).

الكلمات المفتاحية : الكيمياء الخضراء، المحفز الغير متجانس، الدعامة الصلبة، تفاعل متعدد التكثيف، بانتلونيت، ألدهيد، فينول، الكالليكساران.

Sommaire

Introduction générale	(1)
------------------------------------	-----

Chapitre I : la chimie verte

I. Introduction	(4)
II. Définition de la chimie verte	(4)
III. Historique de la chimie verte	(5)
IV. Les concepts de base de la chimie verte et ses 12 principes	(6)
I.1 Les concepts de base.....	(6)
I.2 Les 12 principes de la chimie verte.....	(7)
VI. Quelques outils utiles à la chimie verte	(9)
VI.1 Economie d'atome (UA).....	(9)
VI.2 Facteur E.....	(9)
VI.2.1 Les déchets et leur devenir (facteur E).....	(11)
VII. Irradiation micro-onde	(12)
VII.1 Spécificités de l'activation micro-onde	(12)
VIII. Quelques réactions chimique verte en synthese organique.....	(13)
VIII.1 Réaction d'addition	(13)
VIII.2 Les réactions d'élimination.....	(14)
VIII.3 Les réactions de substitution.....	(14)
VIII.4 Les réactions de polycondensation.....	(14)
VIII.5 Réaction de Réarrangement.....	(15)
IX. Conclusion.....	(15)

Chapitre II : les catalyseurs /support solide

I. Introduction	(18)
II. Généralités	(19)
II.1 Définition d'un catalyseur	(19)
II.2 Type des catalyseurs	(20)

II.1.1	Selon le mécanisme mise en jeu	(20)
II.1.2	Selon la nature physique de catalyseurs	(20)
a.	Catalyse homogène :	(20)
b.	Catalyse hétérogène :	(21)
c.	Catalyse enzymatique :	(23)
III.	La catalyse : Un outil d'économie et de sélectivité.....	(24)
III.1	Catalyse économie d'énergie	(24)
III.1.2	Catalyse : sélectivité et économie de matière.....	(24)
III.2	Récupération du catalyseur.....	(24)
IV.	Les supports solides	(24)
IV.1	La sélectivité des supports solides.....	(25)
IV.2	Types de supports solides	(25)
V.	Conclusion	(30)

Chapitre III : Les Calixarènes

I.	Introduction.....	(34)
II.	Définition.....	(35)
III.	Historique.....	(36)
IV.	La structure des calixarènes	(37)
V.	Les calixarènes dans la catalyse.....	(38)
VI.	Calixarènes solubles dans l'eau	(39)
VII.	Les calixarènes, liés, doublés et annulés	(40)
VIII.	Tétramères des calixarènes.....	(41)
IX.	Synthèse des Calixarènes.....	(42)
IX.1	Synthèse en une étape.....	(42)
IX.2	Synthèse multi-étape.....	(44)
IX.2.1	Synthèse multi-étape non convergente	(44)
IX.2.2	Synthèse multi-étape convergente.....	(45)

X.	Caractérisation des calixarènes.....	(46)
XI.	Applications et intérêt des calixarènes.....	(47)
XII.	Les avantages des Calixarènes	(50)
XIII.	Conclusion.....	(50)

Chapitre IV : Partie expérimentale.

I.	Introduction	(55)
II.	Réactions de Condensation Catalysés par Support Solide	(58)
	• Méta-crésol	(58)
	• Naphtol	(60)
	• Naphtalène	(62)
	• Résorcinol.....	(63)
	• Ethanoate de benzoïn.....	(64)
	• Pyrogallol.....	(67)
III.	Conclusion	(70)
IV.	Synthèse des calixarènes	(71)
	IV. 1 Synthèse selon la méthode classique.....	(71)
	IV. 2 Synthèse selon la méthode écologique.....	(75)

Chapitre V : Résultats et discussions

I.	Analyse CCM.....	(79)
II.	Analyse IR.....	(81)
III.	Analyse RMN.....	(86)
IV.	Conclusion	(86)

	Conclusion générale.....	(87)
--	---------------------------------	-------------

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	La chimie verte et ses douze principes.	8
Figure I.2	Réaction de Grignard.	9
Figure I.3	Réaction d'estérification.	10
Figure I.4	Réaction de réduction d'une cétone en alcool secondaire (réaction non-catalytique).	10
Figure I.5	Réaction de réduction d'une cétone en alcool secondaire (réaction catalytique).	11
Figure I.6	Synthèse de quinones hétérocycliques dans l'argile K10 sous MO.	13
Figure I.7	Addition du chlore sur l'éthylène.	13
Figure I.8	Réaction d'élimination de dihydrogène de la molécule d'éthane.	14
Figure I.9	Substitution du brome par l'iode sur le bromo-butane.	14
Figure I.10	Polycondensation de Kevlar.	14
Figure I.11	Aperçu général du mécanisme des réactions de réarrangement.	15
Figure II.12	Représentation de l'action d'un catalyseur.	19
Figure II.13	Décomposition d'eau oxygénée.	20
Figure II.14	Structure d'une catalyse homogène.	21
Figure II.15	La dismutation d'H ₂ O ₂ .	21
Figure II.16	Structure d'une catalyse hétérogène.	22
Figure II.17	structure d'une catalyse enzymatique.	23
Figure II.18	Transformation d'NAF a NaHF ₂ .	28
Figure III.19	Origine du terme « calixarène » analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec « calix crater ».	34
Figure III.20	Un exemple de la structure des calixarènes.	35
Figure III.21	Polymère formo-phénolique entrecroisé.	36
Figure III.22	Polymère formo-phénolique linéaire.	36
Figure III.23	Représentation 3D d'une forme conique.	37
Figure III.24	Représentation schématique des conformations possibles.	38
Figure III.25	Calixarène comme catalyseur.	39

Figure III.26	Catalyse des 1,4-dihydronicotinamides.	40
Figure III.27	Structure de complexe entre l'ion UO_2^{2+} et le dérivé triméthoxy triacide du calix(6) arène.	40
Figure III.28	Synthèse de calixarènes liés par deux liaisons aliphatiques.	41
Figure III.29	Différentes conformations des i-tert-butylcalix[4]arènes.	42
Figure III.30	Mécanisme de synthèse calixarènes.	44
Figure III.31	Synthèse du p-méthylcalixarène par la méthode multi-étape non convergente.	45
Figure III.32	Exemple d'une synthèse convergente 3+1.	46
Figure III.33	Alumine / KF.	56
Figure IV.34	Alumine / NAF.	57
Figure IV.35	Calcul des temps de rétentions.	58
Figure IV.36	les flacons de m-crésol catalysé.	59
Figure VI.37	la chromatographie de m-crésol.	60
Figure VI.38	les flacons de naphtol catalysé.	60
Figure VI.39	chromatographie de naphetol.	61
Figure VI.40	les flacons de naphtalène catalysé.	62
Figure VI.41	la chromatographie de naphtalène.	62
Figure VI.42	les flacons de résorcinol catalysé.	63
Figure VI.43	chromatographie de résorcinol.	64
Figure IV.44	les étapes de préparation de benzoïne.	65
Figure IV.45	les flacons d'éthanoate de benzoïne catalysé.	66
Figure IV.46	la chromatographie d'éthanoate de benzoïne.	67
Figure IV.47	les tubes de pyrogallol.	67
Figure IV.48	la chromatographie de pyrogallol.	68
Figure IV.49	schéma des étapes de l'analyse RMN.	69
Figure IV.50	élimination de gel de silice.	70
Figure IV.51	déshumidification de Para-tert-butylphénol.	71

Figure IV.52	p-tert-butylphénol broyé.	72
Figure IV.53	pesée du para-tert-butylphénol.	72
Figure IV.54	Chauffage de Para-tert-butylphénol.	73
Figure IV.55	Réchauffage de para-tert-butylphénol.	73
Figure IV.56	La formation de précipité.	73
Figure IV.57	refroidissement du mélange.	74
Figure IV.58	Phase 01 par voie classique.	74
Figure IV.59	Phase 02 par voie classique.	74
Figure IV.60	La pesée de la bentonite.	75
Figure IV.61	Chauffage sous Micro-onde.	76
Figure IV.62	Chauffage sous agitateur.	
Figure IV.63	Phase obtenu par voie de la chimie verte.	76
Figure IV.64	Les solutions obtenues.	77
Figure IV.65	La chromatographie de p-tert-butylcalix [4] arène.	80
Figure IV.66	La plaque de p-tert-butylcalix [4] arène sous micro-onde.	81
Figure IV.67	solution filtrée de p-tert-butylcalix [4] arène.	82
Figure IV.68	Spectre IR de la phase 01.	82
Figure IV.69	Spectre IR de la phase 02.	82
Figure IV.70	Spectre IR de la phase 03.	83
Figure IV.71	Spectre IR de para-tert-butylphénol.	84

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tableau I.1	tonnage et facteur E des secteurs chimiques.	11
Tableau II.2	une comparaison entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes.	22
Tableau II.3	type de supports solide mentionnés selon leur nature.	26
Tableau II.4	Trois types de supports solides selon la géométrie.	27
Tableau IV. 5	Le temps de rétention de m-crésol.	59
Tableau IV.6	Le temps de rétention de naphtol.	61
Tableau IV.7	Le temps de rétention de résorcinol.	63
Tableau IV.8	Le temps de rétention d'éthanoate de benzoïne.	66
Tableau IV.9	Le temps de rétention de pyrogallol.	68
Tableau V.10	Le temps de rétention de P-tert-butylcalix[4]arène.	80
Tableau V.11	table des valeurs de nombre d'onde en spectre infrarouge.	83

Abréviations

Al ₂ O ₃	Alumine.
A .MO	Avec micro onde.
AL\KF	Fluorure de potassium sur l'alumine.
Br	Molécule de Brome.
CCM	Chromatographie sur couche mince.
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique.
CsF	Fluorure de césium.
E	Facteur environnemental.
EtOH	Ethanol.
G	Gramme (Unité du poids).
H	molécule d'hydrogéné.
H ₂ O	Eau.
IR	Infrarouge.
KOH	Hydroxyde de potassium.
MO	Micro onde.
N°	Numéro.
NaF	Fluorure de sodium.
NaOH	Fluorure de sodium Hydroxyde de Sodium.
RF	Résorcinol- Formaldéhyde.
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire.
S.MO	Sans micro onde.
SIO ₂	Dioxyde de Silice.
T _R	temps de rétention.
U	Economie d'atome.

Introduction Générale

Introduction générale :

À l'époque moderne, pour des raisons écologiques et économiques, la chimie organique est confrontée à l'obligation croissante d'optimiser ses synthèses, la mise en œuvre de principes pour réduire la production ou l'utilisation des produits chimiques toxiques, par de nouveaux procédés et des voies de synthèses respectueuses de l'environnement. Le développement de ces travaux a concouru à l'émergence d'un nouveau concept : la chimie verte.

La chimie verte s'appuie sur un ensemble cohérent de douze principes. L'utilisation des procédés catalytiques repose sur le 9^{ème} principe (considérée comme le Principe de base de la chimie verte), qui est vastement étudié et appliqué ce qui nous a conduit à des nouveaux protocoles et techniques à fin d'avoir des réactions avec moins de déchets, de polluants et moins de coûts et cela en toute sécurité. La catalyse hétérogène se base sur les supports solides utilisés pour réaliser des réactions sans solvants.

Actuellement, de nombreux chercheurs explorent le domaine des réactions de polycondensation impliquant des polymères comme support. Parmi ceux-ci, les calixarènes qui sont obtenu de la condensation du formaldéhyde avec des p-alkyl-phénols, ils occupent une place particulière grâce à leur vaste domaine d'utilisation.

Le but essentiel de notre travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire est la détermination des nouvelles méthodes écologiques de synthèse organique des calixarènes par l'utilisation de plusieurs supports solides au lieu d'utiliser des solvants organiques.

Notre mémoire se divise en deux parties :

- La première partie divisée en trois chapitres présente une étude bibliographique, le premier chapitre passe une revue générale de la chimie verte, son historique, ses concepts de bases et ses principes et ses outils, irradiation micro-ondes et des réactions chimiques vertes seront élaborés dans même chapitre.
- Le second chapitre est orienté vers les catalyseurs et les supports solides débutants par les généralités sur les catalyseurs, ses types et la récupération des catalyseurs puis on été mentionner une vue générale des supports solides sa nature, ses types et sa sélectivité et pour finir des exemples seront identifiés.

Introduction Générale

Le dernier chapitre est consacré aux généralités des calixarènes avec leur utilisation, leur synthèse et leur importance environnementale et industrielle.

- La deuxième partie est totalement expérimentale qui repose sur les réactions de polycondensation catalysé par des supports solides et la synthèse des calixarènes par des réactions de condensation et l'interprétation des résultats obtenus.

Donc les résultats qui seront obtenus doivent répondre a notre préoccupation principale :
« Ya t'il des méthodes qui réduisent l'utilisation des substances dangereuses, moins couteuses pour réaliser des réactions de polycondensation d'un formaldéhyde sur un p-alkyl-phénol par voie de la chimie verte ? »

Nous terminons ce travail par une conclusion générale qui va récapituler tous les résultats trouvés dans notre travail expérimental.

Chapitre I : La Chimie Verte

I. Introduction :

La notion de chimie verte (traduction littérale de green chemistry) est apparue en 1991 aux Etats-Unis, et s'inscrivait pleinement dans le cadre de la loi de prévention de la pollution (Pollution Prevent Act) adoptée en 1990. Cette loi a permis d'instaurer une politique de prévention et de réduction de la pollution à la source, en organisant, par exemple, la conception de produits ou de procédés chimiques réduisant ou éliminant l'utilisation de substances dangereuses pour la santé et/ou l'environnement. Ces premières initiatives de recherches répondaient à quatre concepts fondamentaux, qui seront plus tard repris et détaillés par Anastas et Warner à travers les 12 principes, aujourd'hui mondialement reconnus comme les bases de la chimie verte ^[1].

Des méthodes non conventionnelles d'activation peuvent être utilisées : chauffage par micro-ondes, réaction par voie photochimique, sonochimique, etc.

La chimie sous micro-ondes est une technique de plus en plus utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie car elle répond aux critères de la chimie verte.

A la fois simple à mettre en œuvre, rapide et sélective, elle présente de nombreux intérêts et permet de synthétiser de nombreux composés.

Les réactions mises en œuvre industriellement sont plus ou moins longues et complexes comme la réaction d'estérification ^[2].

Donc, Le domaine de la chimie verte a démontré comment les chimistes peuvent concevoir des produits et des processus de nouvelle génération afin qu'ils soient rentables tout en étant bons pour la santé humaine et l'environnement.

II. Définition de la chimie verte :

La chimie verte peut-être définie comme la pratique consistant à mener la science et la fabrication chimiques de manière durable, sûre, respectueuse de l'environnement et consommant le moins possible des grandes quantités des matériaux et d'énergie tout en générant peu ou pas de déchets.

La pratique de la chimie verte commence par la reconnaissance du fait que la fabrication, le traitement, l'utilisation et l'élimination finale des produits chimiques peuvent présenter des risques s'ils ne sont pas manipulés correctement. Pour atteindre leurs objectifs, la chimie verte et le génie chimique vert peuvent modifier ou revoir complètement la conception des produits et des processus chimiques afin de minimiser les déchets et d'utiliser ou de générer des matières particulièrement dangereuses. Ceux qui pratiquent la chimie verte reconnaissent qu'ils sont responsables de l'impact que leurs produits ou procédés chimiques peuvent avoir sur le monde.

Loin de ruiner l'économie et de tirer les profits vers le bas, la chimie verte stimule les profits et l'innovation en protégeant la santé humaine et l'environnement ^[3].

III. Historique de la chimie verte :

La croissance exponentielle de l'activité économique et démographique depuis les années soixante a eu plusieurs conséquences, à savoir : la dégradation de l'environnement et la surexploitation des systèmes naturels. A la fin des années soixante, le Club de Rome tire la sonnette d'alarme avec ses constats de dégradation des écosystèmes et le slogan « Zero Growth » ^[4]

Juin 1972 : Depuis la première Conférence mondiale sur l'environnement, qui a mis en évidence les effets des activités humaines sur les écosystèmes naturels, de nombreuses initiatives environnementales ont été mises en œuvre.

1987 : Le concept de développement durable a été élaboré par la Commission mondiale sur l'environnement et le développement, présidée par le Premier ministre norvégien, Mme Brundtland qui définit le développement durable comme suit : « Le développement durable, répond aux besoins du présent sans compromettre les capacités des générations futures de répondre aux leurs » ^[5].

1990 : La chimie verte est apparue aux États-Unis avec l'objectif de créer des produits chimiques et des procédés qui minimisent ou éliminent l'utilisation et la production de substances dangereuses. Ce mouvement a incité les chimistes à accélérer la mise en place des pratiques de chimie verte ^[6].

1991 : Le chef de la branche de la chimie industrielle de l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis, Anastas, a conceptualisé une idée révolutionnaire : la chimie

verte. Cette approche de la chimie, aussi appelée « chimie éco-compatible », « chimie au service du développement durable » et « chimie durable », visait à donner la priorité au développement durable^[5].

1998 : Anastas et Warner ont proposé douze principes pour mettre en pratique la chimie verte, une chimie moderne respectueuse de l'environnement^[7] Tous ces principes visent à diminuer les rejets, la quantité de matière utilisée, en particulier les ressources non renouvelables, la dépense énergétique ainsi que les risques et les dangers^[8].

2001 : Les potentialités de la chimie verte sont immenses, ce qui fait dire à Ryoji Noyori, prix Nobel de chimie : « Green chemistry is not just a mere catch phrase; It Is the Key to the survival of mankind »^[8].

2009 : Plusieurs centres de chimie verte et catalyse sont apparue^[5].

IV. Les concepts de base de la chimie verte et Ses 12 principes :

IV.1 Les concepts de base :

Principalement il existe quatre concepts de base :

- Pour minimiser le besoin de matériaux supplémentaires, minimisez l'utilisation de matières premières : Utiliser au maximum les matières premières, qui transformées, doivent se retrouver le plus largement possible dans le produit final, limitant ainsi la production de sous-produits. Ceci sous entend d'appauvrir au maximum la matière première utilisée et les déchets résiduels produits (devenant ainsi plus inoffensif pour l'environnement).
- Utilisez des solvants propres ou non toxiques, qui peuvent nuire à l'homme ou à l'environnement : Abandonner, par exemple, certains solvants organiques tels que le benzène au profit d'utilisation croissante de fluides supercritiques.
- Utilisation optimale de l'Energie : Exemple d'application: recherche et développement d'agro-carburants de première et de seconde génération, maîtrise des rejets gazeux des véhicules (utilisation des catalyseurs dans les pots d'échappement, filtres à particule..).
- Moins de déchets par rapport aux autres méthodes : Thématique de l'éco-conception par exemple^[1].

IV.2 Les 12 principes de la chimie verte :

En 1998, Anastas et Warner ont proposé 12 principes. la Pratique de la chimie verte doit nécessairement respecter la chimie moderne environnement. Tous ces principes visent à réduire les émissions les matériaux utilisés, notamment les matières premières non renouvelables, Consommation d'énergie et risques et dangers^[5].

V. Les 12 propositions fondatrices sont les suivantes :

1. Prévenir la pollution à la source : c'est imaginer un procédé chimique qui évite la production de futurs résidus qui deviendront des déchets.
2. L'économie d'atome et d'étape qui permet a réaliser, a moindre cout, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.
3. La conception de synthèse moins dangereuse grâce à l'utilisation de condition douce et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.
4. La conception de produits chimique mois toxiques avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologique a l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.
5. Réduction des solvants polluants.
6. La limitation des dépenses énergétique avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie et la recherche de nouvelles sources d'énergie a faible teneur en carbone.
7. L'utilisation de ressources renouvelables a la place des produits fossiles .Les analyses économiques montrent que les produits issus de la biomasse représentent 5% des ventes globales de produits chimiques et pourraient atteindre 10 a 20% en 2012 .plus de 75% de l'industrie chimique globale aurait alors pour origine des ressources renouvelables.
8. La réduction du nombre de dérivés en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.

9. L'utilisation des procédés catalytiques et réactifs catalytiques (aussi sélectifs que possible) sont supérieurs aux réactifs stœchiométriques.
10. La conception des produits en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles ou forcées de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement.
11. La mise au point des méthodologies d'analyse en temps réel pour prévenir la pollution en contrôlant le suivi des réactions chimiques. Le maintien de la qualité de l'environnement implique une capacité à détecter et si possible à quantifier.
12. Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux ^[9].

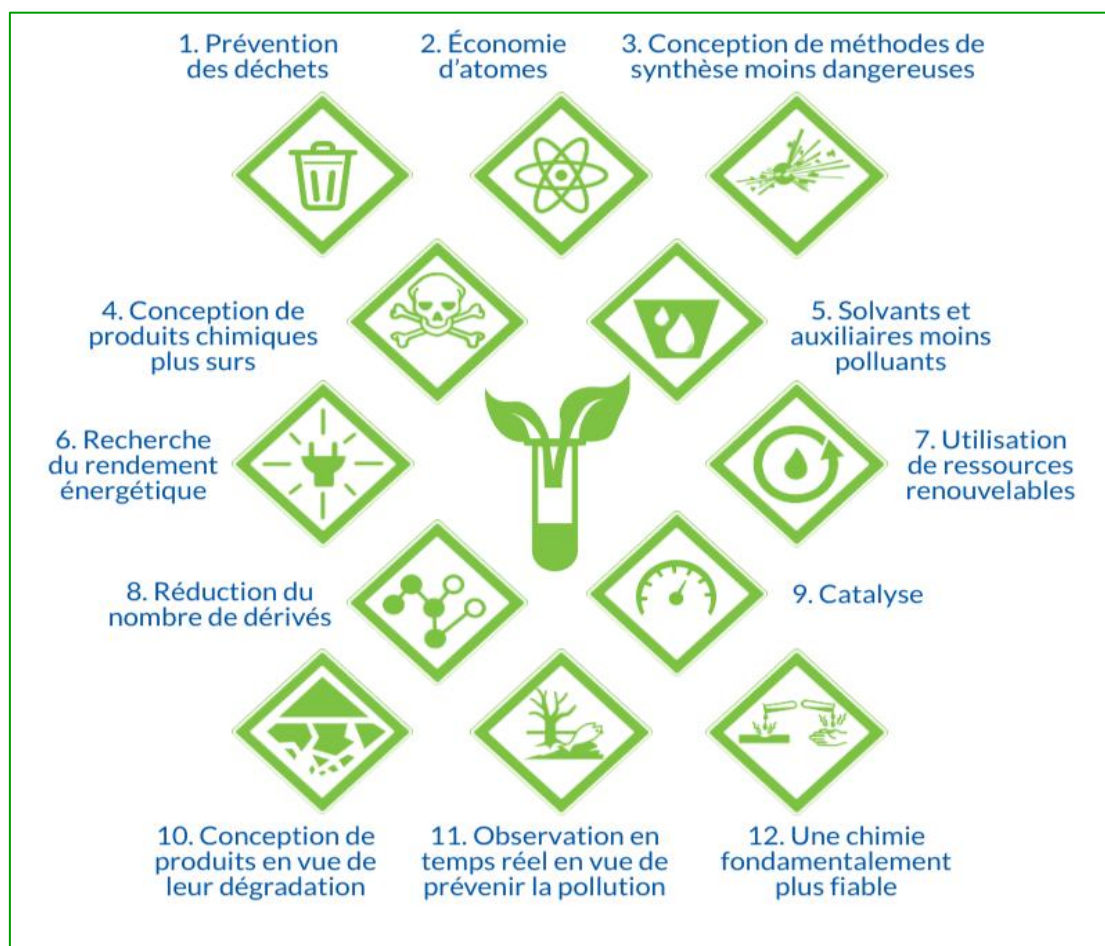


Figure I.1 : La chimie verte et ses douze principes.

VI. Quelques outils utiles de la chimie verte :

VI.1 Economie d'atome (UA) :

Le deuxième principe est un principe d'économie d'atomes. Dès la fin du (XVIII) siècle, la loi d'action de masse de Lavoisier prévoit la conservation des masses. Tous les atomes entrant dans la composition chimique des réactifs doivent nécessairement se retrouver dans celle des produits formés. S'il existe des sous-produits non valorisables, alors les atomes qui rentrent dans leur composition sont « perdus ». Une réaction chimique devra donc intégrer le maximum des atomes des réactifs dans le produit souhaité. En 1991, Trost a introduit ce concept d'économie d'atomes intrinsèquement contenu dans la loi de Lavoisier ^[10].

Pour illustrer ce concept, quelques exemples tels que la réaction de Grignard, le couplage A3 et la réaction de Diels-Alder sont présentés ci-dessous ^[9].

$$UA = \frac{M(\text{produit désirer})}{\sum_{i=1}^n M(\text{produit})_i} \times 100$$

Exemple 1 :

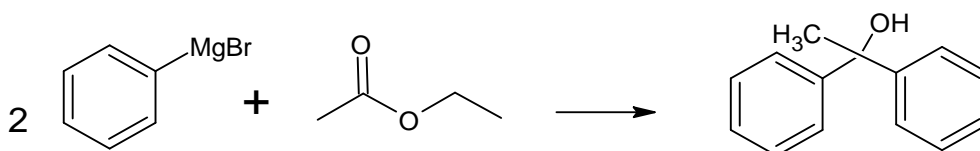


Figure I.2 : Réaction de Grignard.

$$UA=44,2\%$$

VI.2 Facteur E :

La prévention des déchets est le premier des douze principes de la chimie verte. Il vaut mieux prévenir la formation des déchets que de les nettoyer après coup. Ce facteur E, introduit par Sheldon en 1980, est défini comme le rapport massique déchet/produit désiré ^[6].

$$\text{Facteur E} = \frac{\sum_{i=1}^n M(\text{déchets})}{M(\text{produit désiré})} \times 100$$

Exemple 2 :

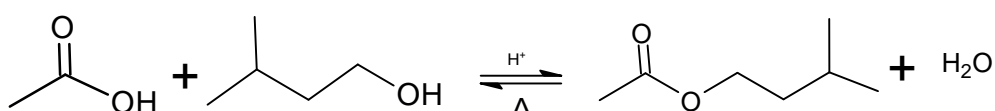


Figure I.3 : Réaction d'estérification.

$$\text{E} = 0021.4\%$$

La relation entre le UA et Le facteur E et comme suit :

$$\text{UA} = \frac{1}{1+\text{E}}$$

Exemple 3 :

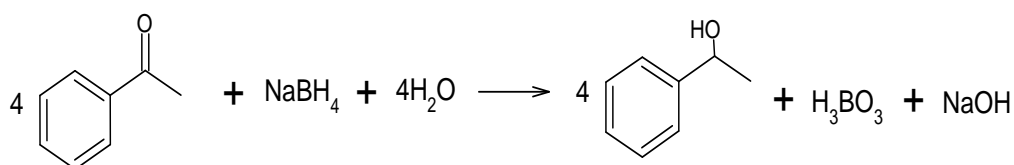
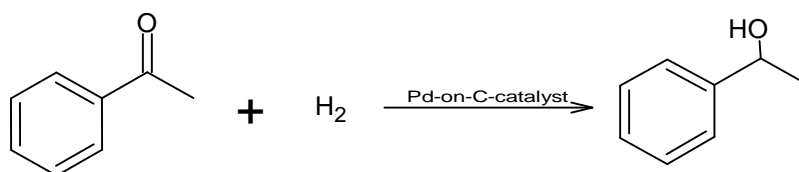


Figure I.4 : réaction de réduction d'une cétone en alcool secondaire (réaction Non-catalytique).

$$\text{E} = 84\%$$

$$\text{UA} = 81\%$$

Exemple4 :**Figure I.5:** réaction de réduction d'une cétone en alcool secondaire (réaction catalytique).**E= 0%****UA= 100%****Remarque :**

La réaction(2) est la plus favorable dans la chimie verte car elle vérifie le 1^{er} principe (aucun déchets) Cela explique pourquoi UA= 100%.

Donc on peut dire que cette réaction est efficace.

VI .2.1 Les déchets et leur devenir (facteur E) :**Tableau I.1 :** tonnage et facteur E des secteurs chimiques.

Secteur	Tonnage annuel	Facteur E (kg/kg)
RAFFINERIE	$10^6 - 10^8$	<0.1
CHIMIE LOURDE	$10^5 - 10^6$	1 – 5
CHIMIE FINE	$10^2 - 10^4$	5 – 50
PHARMACIE	$10 - 10^3$	25 – 100

En remarquant que la raffinerie est un procédé bien optimisé. Elle génère peu de déchet. Le facteur E augmente avec les produits synthétisés qui contiennent des molécules complexes et des étapes réactionnelles longues^[11].

VII. Irradiation micro-onde :

Les micro-ondes sont principalement utilisées pour chauffer la matière chimique par conduction et polarisation dipolaire et utilisées aussi pour accélérer une réaction chimique. L'utilisation de la technique d'irradiation par micro-ondes est considérée comme un élément crucial de la chimie verte car elle permet de produire des composés propres sans aucune toxine résiduelle, et pour accélérer une réaction chimique. Les molécules polaires (H-Cl) (H - H)^[12].

Les fours à micro-onde sont utilisés depuis la fin des années 1990 dans les laboratoires de chimie. Dans une réaction chimique, les micro-ondes vont activer directement les ions ainsi que la plupart des molécules qui possèdent un moment dipolaire. L'utilisation de la technique d'irradiation par micro-ondes est considérée comme un élément crucial de la chimie verte, où certaines réactions se sont révélées 1 000 fois plus rapides avec un chauffage micro-ondes qu'avec un chauffage traditionnel^[13].

VII.1 Spécificités de l'activation micro-onde :

L'activation micro-onde résulte de deux contributions :

- une d'origine purement thermique résultant de l'agitation moléculaire causée par l'inversion des dipôles avec les alternances du champ électrique.
- une contribution spécifique, d'origine électrostatique résultant d'interactions de type dipôles-dipôles entre les molécules polaires et le champ électrique : l'apparition de charges dans l'état de transition, comme par exemple la formation d'un intermédiaire tétraédrique dans un mécanisme d'addition-élimination, est stabilisé sous irradiation micro-onde. On a donc un effet direct sur la cinétique par la diminution de l'énergie d'activation^[14].

L'importance relative de ces deux types d'effets peut être appréciée en comparant les résultats obtenus sous micro-ondes ou par chauffage classique (dans un bain d'huile thermostat) toutes conditions égales par ailleurs (temps, température.). La synthèse chimique

sous micro-ondes constitue donc une technique de plus en plus utilisée en synthèse organique. Destinée à tester rapidement et avec des rendements appréciables de nouvelles voies de synthèses, quelques essais de synthèses industrielles ont été réalisés mais c'est surtout en laboratoire que l'on pratique ce type d'activation, en synthèse simple comme en synthèse parallèle ou en chimie combinatoire^[14].

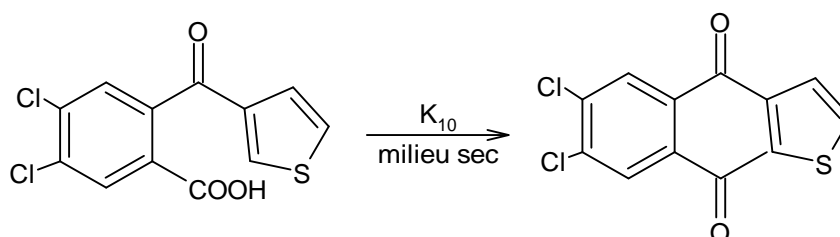
Exemple 5 :

Figure I.6: Synthèse de quinones hétérocycliques dans l'argile K10 sous MO.

3min	320°C	MO	92%
1h	320°C	Δ	41%

VIII. Quelques réactions chimique vertes en synthese organique :

VIII.1 Réaction d'addition :

L'addition est une réaction au cours de laquelle plusieurs molécules « fusionnent » pour n'en donner qu'une seule. Ces réactions ont lieu en particulier sur les alcènes. Il existe deux principaux types de réactions d'addition polaires : l'addition électrophile et l'addition nucléophile. Il existe également deux réactions d'addition non polaires, appelées additions radicalaires et conditions de charge cyclique^[15].

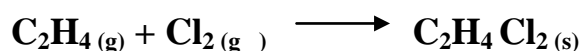
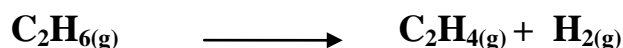
Exemple 6 :

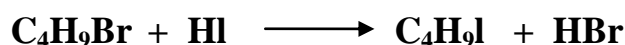
Figure I.7 : Addition de chlore sur l'éthylène.

VIII.2 Les réactions d'élimination :

En chimie organique, une élimination (ou β -élimination) est une réaction qui transforme un alcane substitué (halogénéo-alcane, alcool...) en alcène. Ou une double liaison est formée $C=C$ ^[15].


Exemple 7 :**Figure I.8 :** réaction d'élimination de dihydrogène de la molécule d'éthane.**VIII.3 Les réactions de substitution :**

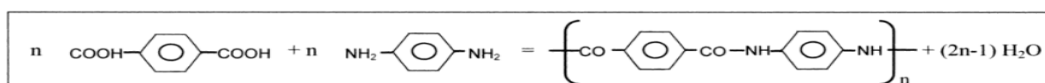
La substitution est une réaction au cours de laquelle un élément d'une molécule est remplacé par un autre ^[15].

Exemple 8 :**Figure I.9 :** substitution du brome par l'iode sur le bromo-butane.**VIII.4 Les réactions de polycondensation :**

Les réactions de polycondensation sont des réactions d'additions suivies d'éliminations de petites molécules (comme l'eau). Ces réactions sont obtenus à partir de deux composés bifonctionnels différents. De cette façon, chaque molécule possède deux extrémités permettant une accrocher sur l'autre type de molécule ^[15].

Exemple 9 :

Polycondensation de Kevlar. Le sigle  représente le regroupement C_6H_4

**Figure I.10 :** Polycondensation de Kevlar.

VIII.5 Réaction de Réarrangement :

Cette catégorie comprend toutes les réactions au cours desquelles certains atomes ou groupes d'atomes de la structure élémentaire changent. Pour donner un composé plus stable.

On dit aussi qu'il s'agit de réactions de transposition ^[16].

Exemple 10 :



Figure I.11 : Aperçu général du mécanisme des réactions de réarrangement.

Les trois principales réactions de réarrangement sont les réarrangements 1,2, les réactions péri cycliques et la métathèse des oléfines.

IX. Conclusion :

La chimie verte propose des solutions innovantes face aux enjeux environnementaux et sociétaux, elle a une application dans toutes les industries presque.

La chimie verte est inspirée du concept de développement durable. Elle intègre l'optimisation de l'efficacité et du coût énergétique des procédés, l'économie et le recyclage de matières premières et des sous-produits des réactions chimiques. Car la chimie moderne repose sur un paradoxe : La nécessité de produire en quantité de plus en plus importante (du fait d'une démographie croissante) pour notre développement ou notre confort tout en réduisant ses impacts sur notre environnement et notre santé, et en garantissant la sécurité sanitaire ^[17].

Références I

- [1] Remy T.Gard, Université de Rennes I, Rennes, France.
- [2] Sujets annales Chimie STL SPCL. METROPOLE juin 2013).
- [3] Anastas, P. T.; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- [4] Trost.M « the Atom Economy, a search for synthetic efficiency » science, 254 (1991)1471.
- [5] Augé,J. Scherrmann,M-Ch (2020). Chimie verte, concepts et applications. 15, rue Malebranche, 75005 Paris. France. .CNRS Éditions .P 5-202.
- [6] Abdussalam-Mohammed,W.Qasem ,A. Errayes,A.(2020). Green Chemistry: Principles, Applications, and Disadvantages. Chemical Methodologies.vol.4.n°4.P408-423.
- [7] Anastas, P. T., Kirchoff, M. Acc. Chem. Res. 2002, 35, 686).
- [8] Noyori, R. Tetrahedron, 2010, 66, 1028.)
- [9] Anastas,P .Eghbali.N.(2009) .Green Chemistry: Principles and Practice. Chemical Society Reviews,vol n°39,P.301-312.
- [10] Iwahama, T.; Sjojyo, K.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. Org. Process Res.Dev. 1998, 2, 255.
- [11] cours chimie verte ; master 2 ; M.. HACHEMI, (2022-2023).
- [12] Cresswell, S.L.; Haswell, S.J. J.Chem.Educ. 2001, 78, 900-904.
- [13] Perroux, L.; Loupy, A. Tetrahedron. 2001, 57, 9199-9223.
- [14] Tiwari, Sh. Talreja , Sh.May 2022. Journal of Pharmaceutical Research International.34 (34A):74-79. DOI:10.9734/JPRI/2022/v34i39A36240.
- [15] Pierre-François,T .(2006). Précis de physique-chimie: cours et exercices.
- [16] March, J., Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. 3rd ed.1985, New York: Wiley.

Chapitre II: Les Catalyseurs/Supports Solides

I. Introduction :

Le présent chapitre présente l'importance de la catalyse est soulignée selon le 9^{ème} principe de la chimie verte peut être résumée par cette phrase de Noyori : "The need for efficient and practical syntheses remains one of the greatest intellectual challenges with which chemists are faced in the 21st century ^[1]."

Un catalyseur a été traduit par J.J. Berzelius en 1836 comme une substance chimique qui accélère les réactions chimiques sans subir de modifications permanentes c'est-à-dire, la substance appelée un catalyseur est identique après le cycle catalytique complet ^{[2] [3] [4]}. Ils sont utilisés dans nombreux processus industriels pour augmenter l'efficacité et réduire les coûts.

Les catalyseurs utilisés sont des solides, tandis que les réactifs sont des gaz ou des liquides ^{[5] [6]}.

Le mécanisme catalytique comporte cinq étapes consécutives :

- Diffusion des réactifs sur le catalyseur ;
- Adsorption des réactifs ;
- Interaction des réactifs adsorbés ;
- Désorption des produits de la surface des catalyseurs ;
- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur ^[7]

La catalyse représente une alternative pour résoudre de nombreux problèmes vers la chimie verte.

- ✓ utilisation de réactifs de départ non-toxiques ;
- ✓ coût énergétique plus faible lié à l'activation des molécules par les catalyseurs ;
- ✓ combinaison sélective de molécules avec un haut rendement pour ne fournir que le seul produit désiré sans déchet.

La découverte de nouveaux catalyseurs enrichit chaque jour la panoplie du chimiste pour la mise au point de nouveaux produits inaccessibles jusqu'alors par la chimie traditionnelle et l'amélioration des procédés existant pour le respect de l'environnement ^[8].

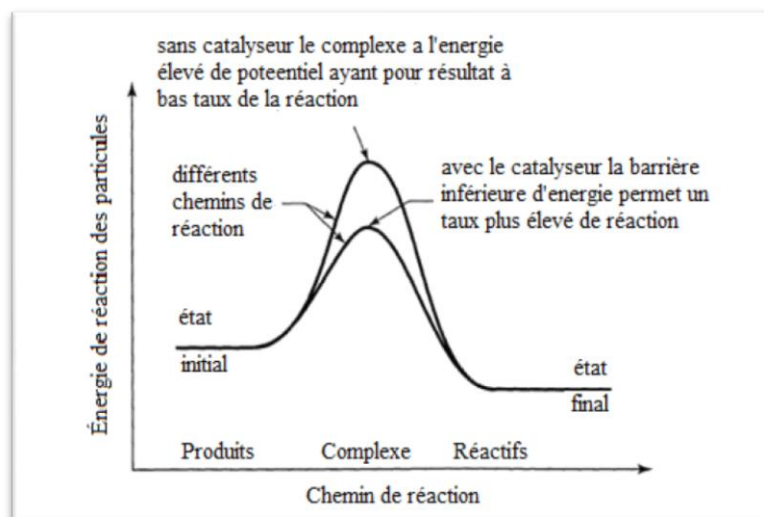


Figure II.12 : Représentation de l'action d'un catalyseur ^[9].

II. Généralités :

II.1 Définition d'un catalyseur :

Un catalyseur est une substance qui permet d'augmenter la vitesse d'une transformation chimique et qui se retrouve inaltérée en fin de réaction. Le catalyseur peut aussi avoir, outre son effet accélérateur, un effet orienteur permettant d'obtenir sélectivement les produits désirés.

L'action catalytique résulte de l'abaissement du niveau énergétique d'activation par lequel il faut passer pour réaliser la transformation. En d'autres termes, l'énergie minimum requise par les réactifs pour se transformer (énergie d'activation) est plus faible dans le cas d'une réaction catalytique que dans le cas d'une réaction thermique.

Le catalyseur agit sur la vitesse et la sélectivité de la transformation, mais il n'en modifie pas la thermodynamique ; donc seules les réactions thermodynamiquement possibles peuvent être catalysées ^[10].

II.2 Type des catalyseurs :

Il existe plusieurs types de catalyse :

II.2.1 Selon le mécanisme mise en jeu :

- ✓ Catalyse acido-basique ;
- ✓ Catalyse d'oxydoréduction ;
- ✓ Catalyse nucléophile ;
- ✓ Catalyse par transfert de base ;

II.2.2 Selon la nature physique de catalyseurs :

a. Catalyse homogène :

Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, la catalyse impliquée est homogène^[11]. En catalyse homogène, plus la concentration de catalyseur en solution est élevée, plus son efficacité est élevée. Cependant, lorsque la limite de concentration du catalyseur est atteinte, son efficacité cesse d'évoluer.

Exemple 1 :

La réaction de décomposition de l'eau oxygénée peut être catalysée par les ions fer(II.13) solution aqueuse.

On la représente par :

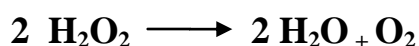


Figure II.13 : Décomposition d'eau oxygénée.

Au cours de cette transformation, la couleur orange des ions fer (III) en solution disparaît puis réapparaît : les ions fer (III) ont participé à la transformation, mais ont été régénérés en fin de réaction^[12].

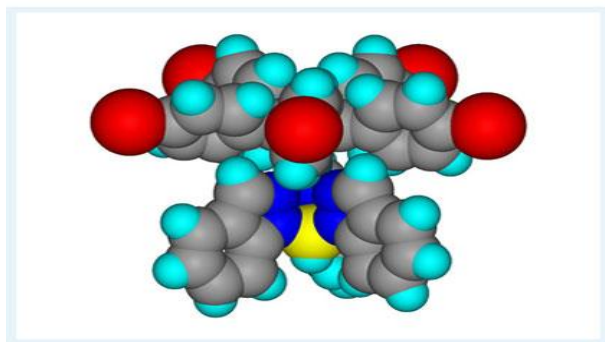


Figure II.14 : structure d'une catalyse homogène.

b. Catalyse hétérogène :

La catalyse hétérogène est caractérisée par le fait que le catalyseur solide est dans une phase différente de celle des réactifs (gazeux ou en solution).

La catalyse hétérogène met en présence un catalyseur solide (principalement des oxydes ou des métaux) et des réactifs à l'état gazeux ou liquide. Lorsque le catalyseur est un solide (catalyse hétérogène), la surface spécifique du catalyseur est un facteur essentiel. Parmi les catalyseurs hétérogènes importants figurent les zéolites, l'alumine. L'intérêt de cette catalyse vient du fait que le catalyseur puisse être facilement recyclé.

Dans la grande majorité des cas, le catalyseur est un métal (ou son oxyde) très souvent supporté, notamment sur un oxyde, qui joue alors le rôle de promoteur. Comme exemple typique de catalyse appliquée à de gros tonnages (pétrochimie), citons le reformage du naphta catalysé par le platine sur l'alumine ^[13].

Exemple2 :

La dismutation de l'eau oxygénée H_2O_2 en présence de platine en eau et dioxygène ^[12].
On la représente par :

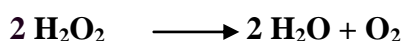


Figure II.15: La dismutation d' H_2O_2 .

Le platine n'est pas consommé. Le fil de platine n'est pas altéré par la réaction.



Figure II.16: structure d'une catalyse hétérogène.

Tableau 2 : une comparaison entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes^[7].

	Homogènes	Hétérogènes
Activité	Haut	Variables
Sélectivité	Elevée	Variables
Etats de la réaction	Douce	Dure
Temps de la vie de catalyseur	Variables	Longtemps
Sensibilités à la désactivation	Basse	Haute
Problème due a la diffusion	Aucune	Difficile à résoudre
Le recyclage du catalyseur	Habituellement difficile	Peut facilement être fait
La propriété électrique et stérique	Facilement changée	Aucune variation possible
Mécanisme	Modelés réalisé existant	Non évident

Les Catalyseurs hétérogènes, plus spécifiquement les catalyseurs solides. Domine la catalyse industrielle. De tous procédés catalytiques industriels 80% comporte l'utilisation des catalyseurs solides et l'autres 20% : pour les catalyseurs homogènes (17%) et les biocatalyseurs (3 %) ^[14].

c. Catalyse enzymatique :

Dans la catalyse enzymatique ou biocatalyseur, le catalyseur est une protéine spécifique appelée enzyme. Le biocatalyseur est bien connu depuis les travaux de Van't Hoff à la fin du XIXe siècle, qui ont montré que les enzymes (comme les autres catalyseurs) ne modifiaient pas l'équilibre thermodynamique.

Les enzymes ne sont pas nécessairement purifiés et isolés. Il a le double avantage de pouvoir utiliser des micro-organismes entiers. D'une part, les enzymes peuvent perdre leur stabilité et leur efficacité lors de la purification. Une approche moderne, le concept dit d'usine cellulaire, permet de combiner différents gènes codants pour la biosynthèse des produits à synthétiser ^[13].

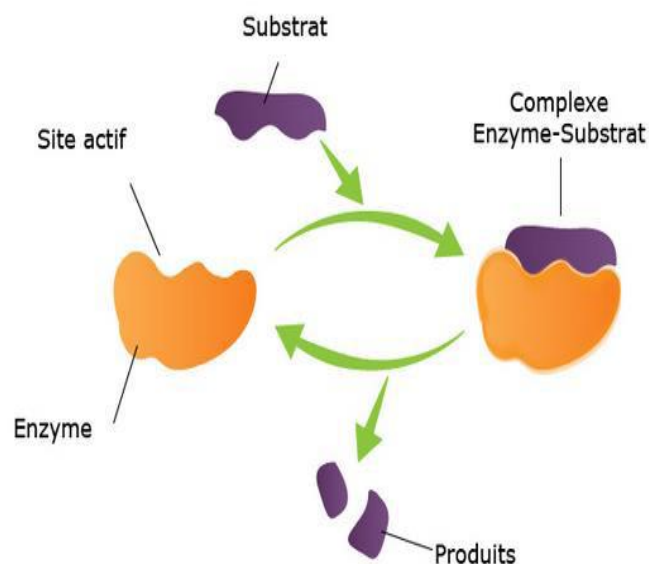


Figure II.17: structure d'une catalyse enzymatique.

III. La catalyse : Un outil d'économie et de sélectivité :

III.1 Catalyse : économie d'énergie :

La catalyse a pour effet d'abaisser l'énergie d'activation d'une réaction donnée. La conséquence directe est une économie globale de l'énergie fournie dans le procédé de synthèse^[8].

III.1.2 Catalyse : sélectivité et économie de matière :

La diminution de l'énergie à fournir dans un procédé a aussi l'avantage de permettre des réactions chimiques à plus basse température et d'augmenter la sélectivité des procédés pour la formation des produits désirés. Une sélectivité particulièrement intéressante en chimie fine est l'énantio-sélectivité. Des efforts sont entrepris pour la découverte de réactions impliquant la combinaison de réactifs multiples en une seule dérivée, si possible sans solvant.^[15]

III.2 Récupération du catalyseur :

Le recyclage d'un catalyseur très actif donnant l'accès sélectif à un produit à forte valeur ajoutée peut ne pas être une obligation si son prix de revient représente un coût modeste par rapport à la valeur du produit formé. C'est le cas de certains catalyseurs optiquement actifs utilisés en catalyse asymétrique. Même si la synthèse du catalyseur est coûteuse, la catalyse permet de produire, en une étape et en grande quantité, un intermédiaire pharmaceutique optiquement actif, sans dédoublement du mélange racémique^[16].

IV. Les supports solides :

La recherche en chimie du solide n'a cessé d'évoluer ces dernières années pour développer de nouveaux matériaux catalytiques actifs, sélectifs et stables d'une part, économiques et respectueux de l'environnement d'autre part.

Les avantages par rapport à la synthèse normale sont notamment les suivants :

- ✓ Efficacité et rendement élevés.
- ✓ Une simplicité et une rapidité accrues.

IV.1 La sélectivité des supports solides :

Le choix du support se fait principalement en fonction de ses propriétés physico-chimiques, notamment sa surface spécifique ou son caractère acido-basique selon les performances catalytiques requises pour la réaction. Ce dernier doit donc être non toxique et recyclable. Celles-ci conduisent à des améliorations significatives en termes de réactivité, de coût et de facilité de mise en œuvre.

Parmi les supports fixes les plus couramment utilisés :

Alumine, gel de silice, argile et zéolithes ; nous avons trouvé l'argile particulièrement intéressante, car c'est un excellent base solide qui peut être recyclé dans des conditions environnementales sèches, nous éloignant ainsi des acides inorganiques forts, purs ou en solution. Dans la mesure où ce sont de remarquables acides solides recyclables dans des conditions de milieu sec^[17].

Les cations présents dans les structures argileuses inter lamellaires peuvent être substitués les uns aux autres.

IV .4 Types de supports solides :

Une grande variété de structures solides inorganiques peut servir de bases, mais nous pouvons les classer selon sa nature et sa géométrie.

Tableau 3: type de supports solides mentionnés selon leur nature.



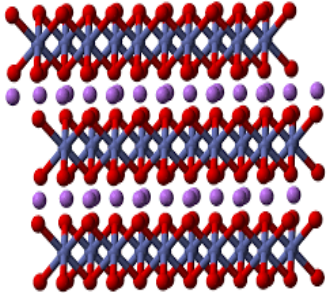

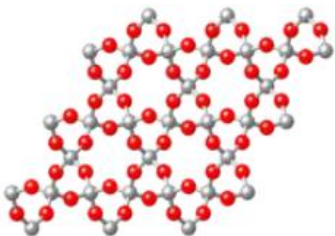

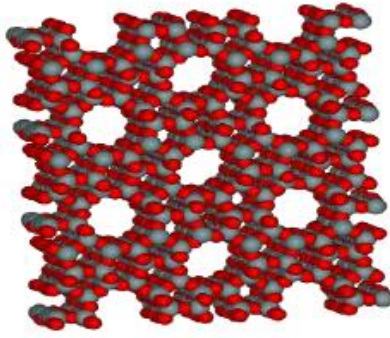

Types de supports solides	Définitions
Acide	<p>Peut-être une résine l'échangeuse d'ions basique qui contribue dans les réactions comme une base non-toxique et récupérable.</p> <p>Exemple : SiO_2</p> 
Base	<p>Il est plausible qu'une résine échangeuse d'ions aux propriétés acides aide à catalyser les réactions en agissant comme un acide non-toxique et récupérable.</p> <p>Exemple : $\text{KF} / \text{Al}_2\text{O}_3$</p> 

Tableau 4: Trois types de supports solides selon la géométrie.

Type de support solide	Définitions	Exemple
Solide lamellaire 	Elle se caractérise généralement par la présence d'une couche structurale « moléculaire ». Des phénomènes syntaxiques se produisent entre des polymorphes ou entre des substances de composition chimique différente qui partagent des affinités structurales.	L'argile 
Solide amorphe 	Un matériau dangereusement réparti, plus ou moins imperméable, et composé d'orifices qui permettent des réactions en surface.	Al ₂ O ₃ 
Solides microporeux 	Leur structure contient des couches de canaux réguliers qui s'adaptent aux molécules de taille appropriée. La taille du pore et sa tortuosité peuvent être facilement modifiées pour permettre un tamisage approprié des molécules de réactif ou de produit.	Zéolites 

Dans cette partie on a présenté quelques supports solides de base qui puisse nous intéresser.

- **L'alumine :**

L'oxyde d'aluminium, également connu sous le nom d'alumine, est un composé chimique désigné par Al_2O_3 . Le corindon, un minéral précieux contenant des traces de Chrome, est une source naturelle d' α -alumine. De plus, le saphir, avec des traces de fer et de titane, est une autre variété de ce minéral. Alors que certains composés ont des origines naturelles, il existe plusieurs méthodes disponibles pour les créer synthétiquement en laboratoire. Les alumines de transition peuvent être produites en déshydratant des hydrates ou des oxyhydroxydes d'aluminium à des températures inférieures à 1 200 °C. En fait, leur formule peut être représentée par $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, où x est considérablement inférieur à 1. Cependant, lorsqu'ils sont chauffés à des températures supérieures à 1 200 °C, ils subissent une transformation en corindon anhydre et thermodynamiquement stable (alumine α , à gauche), L'oxyde Au fil des ans, d'aluminium a prouvé son efficacité en tant que support de catalyseur poreux pour la conversion du pétrole, les réactions pétrochimiques ainsi que la chimie fine.

- **KF/Al₂O₃:**

De nombreux catalyseurs hétérogènes basiques se présentent sous la forme d'oxydes, les sites basiques sont des ions O_2 et l'environnement diffère selon le type. Les catalyseurs peuvent avoir différentes propriétés catalytiques. Parmi les catalyseurs non-oxydes, le fluorure de potassium sur l'alumine ($\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$) est le plus couramment étudié.

L'utilisation de ce réactif respectueux de l'environnement en tant que base hétérogène efficace et polyvalente pour promouvoir l'addition de nucléophiles chalcogènes sur des alcynes et des composés α , β -insaturés a augmenté au cours de la dernière décennie. Outre les réactions d'addition, les réactions de substitution, de couplage croisé, de condensation, de cyclisation, d'oxydation et de multi-composants, entre autres, font partie de la pléthore de méthodes permettant de préparer des composés organiques contenant du sélénium, du tellure ou du soufre. D'une manière générale, les réactions utilisant le $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ comme base sont plus propres et plus rapides que celles utilisant la catalyse basique homogène. Le KF sur support solide convient aux réactions sans solvant accélérées par irradiation aux micro-ondes

et peut être facilement recyclé et réutilisé dans des réactions successives, ce qui en fait un excellent choix pour la synthèse verte de composés organo-chalcogènes^[18].

- **NaF** :

Le NaF, ou fluorure de sodium, est un composé ionique composé d'ions Na⁺ et F⁻. Bien que le NaF ait des utilisations spécifiques dans la métallurgie extractive et la synthèse chimique, il présente une réactivité avec les chlorures électrophiles tels que les chlorures d'acyle, les chlorures de soufre et le chlorure de phosphore.

NaF est également utilisée dans la synthèse organique pour la des alkylation, semblable à d'autres fluorures. Bien que la réaction de Finkelstein permette une production à petite échelle de fluorocarbures à l'aide de NaF, ce n'est pas une méthode répandue dans l'industrie en raison ou de l'acide hexafluorosilicique (H₂SiF₆).

Des alcools sont parfois utilisés pour précipiter le NaF :

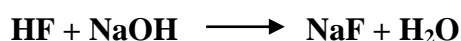
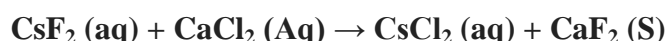


Figure II.18: transformation de NaF en NaHF₂.

- **CsF** :

Le fluorure de césium, est un composé ionique de formule CsF qui se présente sous la forme d'un solide blanc aux propriétés hygroscopiques. Il est plus soluble que le fluorure de sodium et le fluorure de potassium, et comme les autres fluorures solubles, il est légèrement basique. Il est important d'éviter les substances acides car elles peuvent entraîner la formation d'acide fluorhydrique, qui est un composé dangereux et corrosif. CsF à des utilisations pratiques dans la synthèse de composés organiques.

En général CsF réagit comme une source d'ions fluorure, F⁻. Ses réactions sont par conséquent similaires aux réactions habituelles de fluorures solubles, tels que le fluorure de potassium. Par exemple^[19].



Incroyablement ionique en raison de l'électronégativité de ses éléments constitutifs. Le fluor, l'élément le plus électronégatif, et le césium, l'un des éléments les moins électronégatifs (à

l'exclusion du francium, un élément extrêmement rare, instable et radioactif), se combinent pour former ce composé.

- **Bentonite :**

La bentonite est une argile naturelle qui se trouve dans les sols et les roches sédimentaires. C'est un matériau très absorbant et expansif qui a de nombreuses utilisations industrielles.

En raison de sa capacité à absorber l'eau, la bentonite est souvent utilisée comme matière de base pour les produits d'étanchéité tels que les géotextiles, les membranes d'étanchéité et les revêtements de bassins de rétention.

Le composant principal de la bentonite est la montmorillonite, un type d'argile contenant une couche octaédrique constituée d'atomes d'aluminium (Al) entre deux couches tétraédriques d'atomes de silicium (Si). La substitution isomorphe d' Al^{3+} par Si^{4+} et Mg^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaédrique conduit à une charge négative nette sur la surface de la bentonite. Ce déséquilibre de charge est compensé par des cations échangeables (Na^+ et Ca^{2+} , etc.) à la surface de la bentonite. En plus de ses propriétés d'absorption, la bentonite a également des propriétés liantes et lubrifiantes, ce qui la rend utile dans la fabrication de produits tels que les boues de forage, les agents de floculation et les adhésifs^[19].

V. Conclusion :

Les supports solides en chimie verte est une approche prometteuse pour minimiser l'impact environnemental des processus chimiques. Les avantages des supports solides en termes de recyclabilité, de stabilité et de sélectivité en font une option attrayante pour de nombreuses applications en chimie verte.

Bien que des défis subsistent, la recherche continue dans ce domaine offre des opportunités passionnantes pour améliorer l'efficacité et la durabilité des processus chimiques verts à l'avenir.

Références II

- [1] Noyori, R. *Adv. Synt. Catal.* **2001**, 343, 1.
- [2] Stolze.P , Introduction to heterogeneous catalysis Department of chemistry and Applied Engineering Science, Aalborg University, 2000.
- [3] Gerard V. Smith, Ferenc Notheisz, Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry Elsevier, 2000.
- [4] Schuring., Diffusion in zeolites: Towards a Microscopic, Eindhoven University of technology, The Netherlands, 2002.
- [5] Satterfield,C.N,Heterogeneous.Catalysis in industrial practice.Krirger.Malabar.FL.1991.
- [6] Vassilis.J,Inglezakis.S ,Poulopoulos.G. .Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operation and Environmental Application .Elsevier.2006.
- [7] Hamdoun, A. (2012).Valorisations des fractions lourdes par craquage catalytique sur des catalyseurs naturels (bentonite) zéolithiques (HY) (mémoire de magister).Université M'hamed Bougara, Boumerdes, Algérie .P.32-33.
- [8] Bruneau, Ch. (1999).La chimie verte et catalyse. L'ACTUALITÉ CHIMIQUE.P 127-129.
- [9] Levespiel.O, Chemical Reaction Engineering. 3rd Ed. John Wiley & Sons, 1999.
- [10] Jaeger .Ph, Preparation des catalyseurs supportés. Preparation of supported catalysts. In: Sciences Géologiques. Bulletin, tome 46, n°1-4, 1993. Minéraux finement divisés. pp. 281-289.
- [11] J.F.LE PAGE. (1978).Catalyse de contact : conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels. Paris France .Edition technip.P233-235.
- [12] Minot, C., *La Catalyse*, in *236e Conférence de l'Université de Tous les Savoirs*. 2000: Paris.
- [13] Augé,J. Scherrmann,M-Ch (2020). Chimie verte, concepts et applications. 15, rue Malebranche, 75005 Paris. France. .CNRS Éditions .P 5-202.
- [14] The Catalyst Group Resources, Chemical Week April 28.Spring House .5 (2008)

- [15] Le Paih J., Dérien S., Dixneuf P.H., *Chem. Commun.* **1999**, p. 1437-1438.
- [16] Doucet H. *Angew. Chem.Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 1703-1707.
- [17] Loupy,A.(2004). Synthèse organique sous micro-ondes en absence de solvant .l'actualité chimique.P18.
- [18] Eder.(2016).KF/AL₂O₃asagreen system for the synthesis of orgao-chalcoge compounds. Vol.3.P.14.
- [19] Déribéré, M., Esme, A. (1943). La Bentonite :les argiles colloïdales et leurs emplois. France: Dunod.

Chapitre III: Les Calixarènes

I. Introduction :

Le monde de la chimie verte ou organique est riche de plusieurs millions de composés répartis entre des centaines de familles. Certaines de ces familles ont attiré l'attention des chimistes pendant de nombreuses décennies. Beaucoup de ces familles ont établi leur place dans la hiérarchie de l'importance du domaine chimique. Parmi ces derniers, il y a la famille des composés appelés calixarènes qui sont connus depuis l'année 50, mais leur développement n'a suscité beaucoup d'intérêt de la part de la communauté chimique qu'au cours de la dernière décennie.

Gutsche introduit alors le terme « calixarènes » pour le tétramère cyclique par analogie avec la forme d'un vase grec connu sous le nom calice (figure III.19)^[1-2]. Le préfixe « calix » provient du grec et signifie calice (en latin calix) et le suffixe « arène » indique la présence des noyaux aromatiques.

Ainsi, un macrocycle composé de quatre unités phénoliques est nommé calix [4] arène. Le composé *p*-tert-butyl calix [n] arène ($n = 4, 6, 8$) peut être facilement obtenu par la condensation de phénol *p*-substitué et le formaldéhyde, peut être converti en divers dérivés par des modifications chimiques^[3-4].

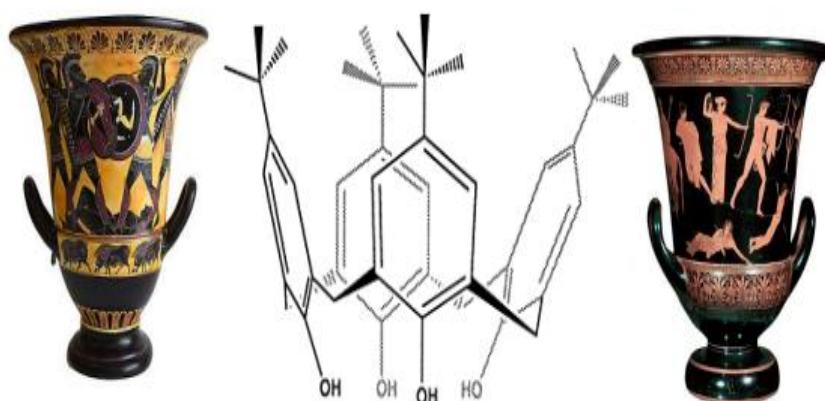


Figure III.19 : Origine du terme « calixarène » analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec « calix crater ».

II. Définition :

Les calixarènes sont des oligomères cycliques obtenus par des réactions de condensation d'un phénol para substitué et un formaldéhyde. Ils sont constitués de n unités phénoliques para substituées et reliées par un pont méthylénique. Par un choix judicieux de la base, de la température de réaction et du temps de réaction, des calixarènes ayant différentes tailles de cycle peuvent être préparés avec un bon rendement. Contrairement aux porphyrines, les calixarènes ne sont pas entièrement conjugués et la structure tridimensionnelle conduit à des cavités et une partie haute et l'autre basse^[5].

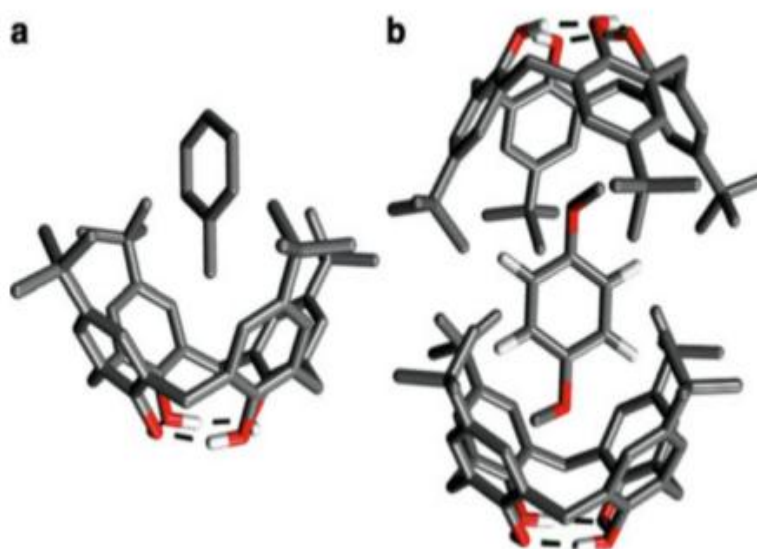


Figure III.20: un exemple de la structure des calixarènes.

Cette oligomère cyclique est une suite de 4 à 16 phénols refermés sur eux même et reliés par un pont méthyle (CH₂). Ceux ci sont substitués en position para le plus souvent par un tertio-butyl.

Le nombre d'unités phénoliques dont il est constitué est indiqué entre crochet entre calix et arène, ainsi un calixarène qui contient 6 phénols sera appelé : calix[6]arène.

III. Historique :

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

En 1872, Adolph Von Baeyer ^[6] 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 Vogel ^[7] proposent une description des résines polyphénoliques Figure (III.21).

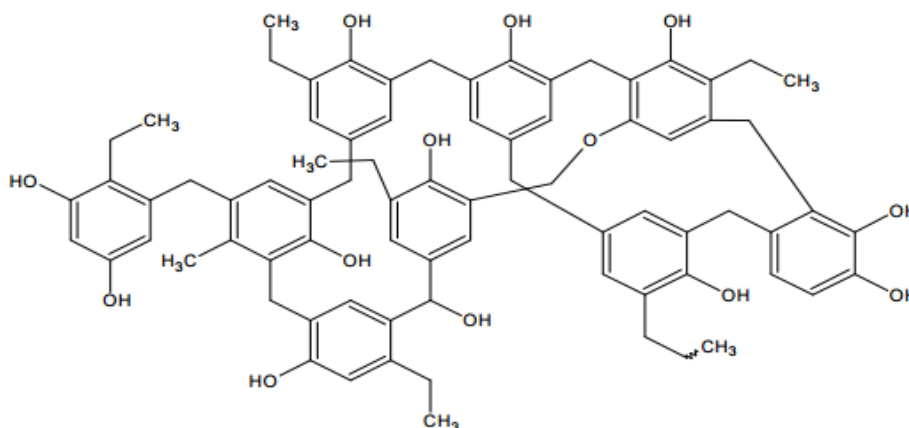


Figure III.21: Polymère formo-phénolique entrecroisé.

En 1944, Zinke et Ziegler ^[8] 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 (III.22).

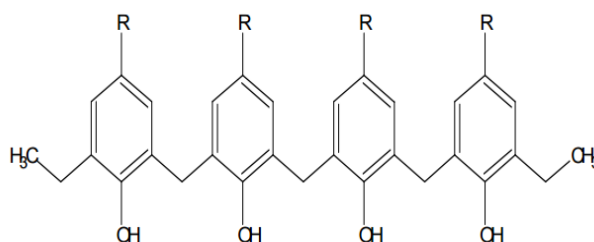


Figure III.22: Polymère formo-phénolique linéaire.

La description véritablement détaillée de cette chimie n'est faite que dans les années 80 avec C. D. Gutsche ^[9]. 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 Calixarènes est introduit pour la première fois par Gutsche (1978), pour désigner le tétramère cyclique précédemment décrit par Zinke et Ziegler.

IV. La structure des calixarènes :

Les calixarènes se caractérisent par un panier ou en coupe. Dans le calix [4] arènes le volume interne est d'environ 10 nanomètres cubes. J'ai un grand calixareini bord supérieur, fin bord inférieur et anneau intérieur. Utilisation de phénol comme matériau de départ 4 groupes hydroxyle sont intranulari dans le bord inférieur. Dans une résorcine [4] arènes 8 groupes hydroxyle sont situés extranularmente sur le bord supérieur. Les calixarènes existent dans différentes conformations chimiques en raison de la rotation relativement facile autour du pont de méthylène, tous facilement déterminable par IRM. Dans le calix [4] arènes il y a quatre configurations: conique (groupe ponctuel C_{2v} , C_{4v}) partiellement conique C_s , 1,2 AC C_{2h} et 1,3 alternatif ré_{2d} . Les quatre groupes interagissent via des liaisons hydrogène et stabiliser la conformation conique. Cette conformation est en équilibre dynamique avec les autres conformations. Ils peuvent être congelés en modifiant les groupes hydroxyle par des substituants appropriés qui augmentent la barrière de rotation ou en variante en plaçant un substituant volumineux sur le bord supérieur comme calixarènes à base de phénol p-tert-butyle qui sont coniques ^[10].

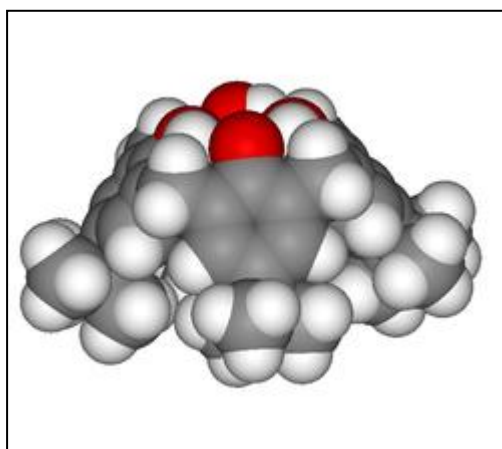


Figure III.23: représentation 3D d'une forme conique.

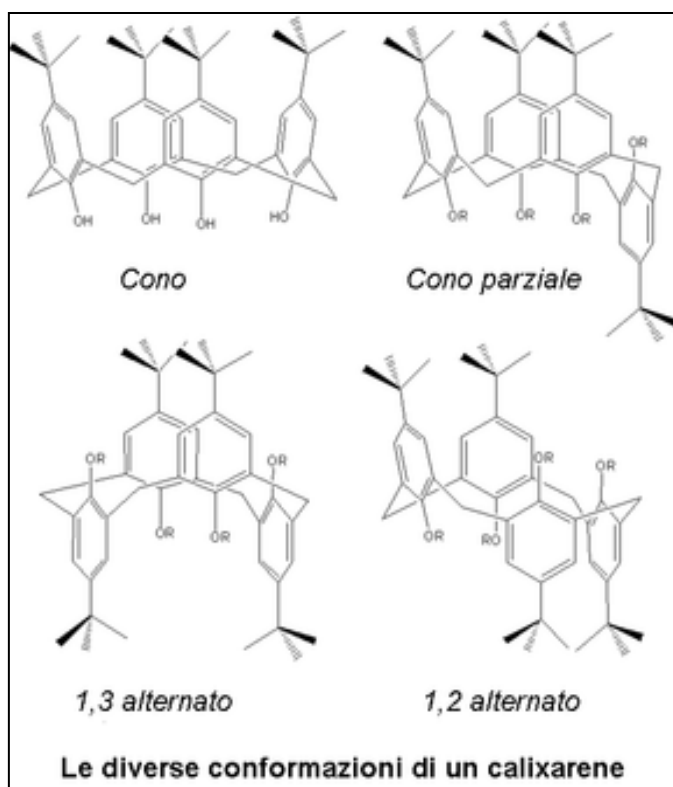


Figure III.24: Représentation schématique des conformations possibles.

V. Les calixarènes dans la catalyse :

Grâce à leur structure cavitante, les calixarènes ont trouvé leur application en tant que plateforme moléculaire pour la conception des catalyseurs supramoléculaires. La fonctionnalisation sur le bord supérieur et/ ou inférieur par des ligands capables de former des complexes avec les métaux permet d'aboutir des complexes organométalliques intéressants et puissants pour la catalyse. Toutefois, les calixarènes sont avérés aussi des bons organocatalyseurs pour certaines réactions.

En ce qui suit on s'intéresse à décrire les systèmes catalytiques fondés sur une plateforme calix[4]arène. Les dérivés calixaréniques tels que de resorcinarènes, ainsi que les calixarènes formés par plus que quatre unités phénoliques ne seront pas abordés dans cette partie ^[11].

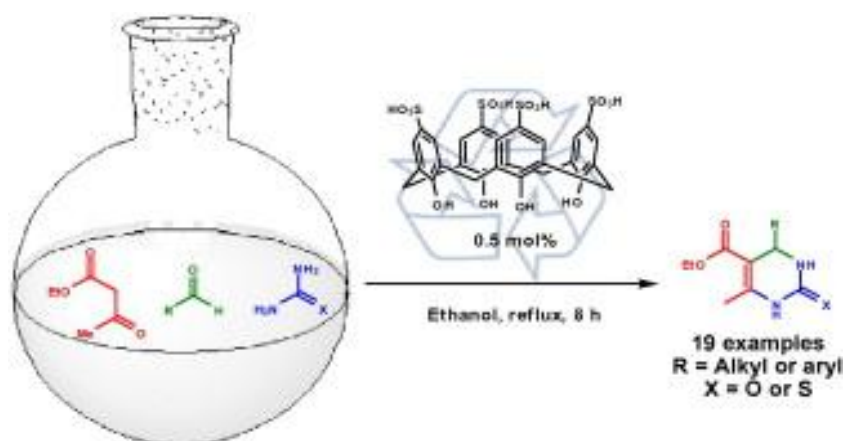


Figure III.25: calixarène comme catalyseur.

VI. Calixarènes solubles dans l'eau :

Le traitement des calixarènes par H_2SO_4 à 100°C conduit à des dérivés sulfonés sur la position para libre qui sont solubles dans l'eau ^[12]. Ces récepteurs peuvent maintenir des molécules organiques dans une phase aqueuse. Une application biomimétique de cette propriété a été la catalyse de l'hydrolyse acide des 1,4-dihydronicotinamides dont le mécanisme est décrit par la figure,

De plus, certains de ces dérivés se sont avérés être des superuranophiles, A partir de considération sur la structure pseudoplane penta- ou hexacoordinée de UO_2^{2+} le p-sulfonatecalix(6) arène et son dérivé O-hexacarboxylique ont montré des constantes de stabilité vis-à-vis de cet ion de l'ordre de 19 en unités logarithmique. Les fortes sélectivités pour l'ion uranyle vis-à-vis d'autres métaux ont trouvé une application dans la récupération de UO_2^{2+} dans les eaux marines ^[12].

Récemment, le même groupe de recherche a synthétisé un calix (6) arène comportant 3 résidus carboxyliques donnant une symétrie C_3 au récepteur. Ce récepteur est très sélectif vis-à-vis de l'ion uranyle au cours d'extraction eau-chloroforme. L'extraction implique la formation d'un complexe 1:1, représenté dans la figure(III27), qui imite la structure de complexe uranyle tri-carbonate $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ stable ^[13].

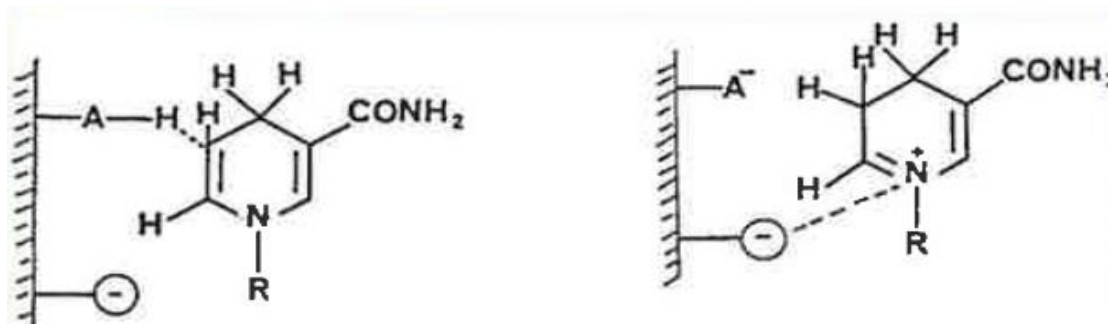


Figure III.26 : catalyse des 1,4-dihydronicotinamides

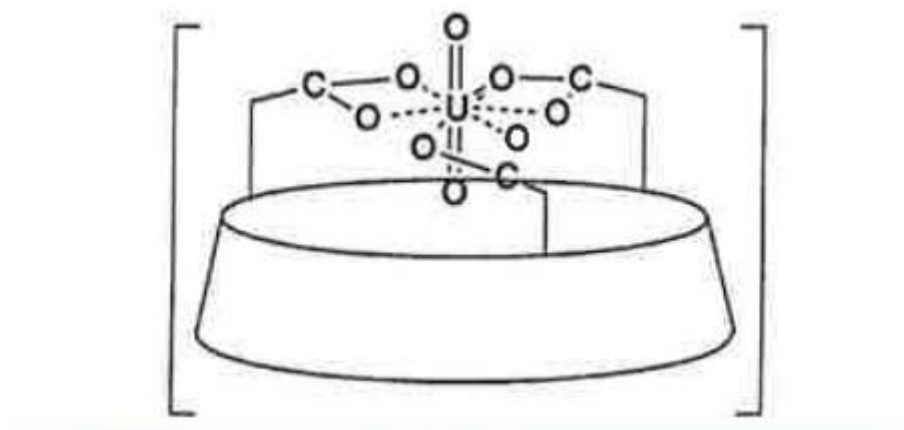


Figure III.27 : structure de complexe entre l'ion UO_2^{2+} et le dérivé triméthoxy triacyclic du calix(6)arène.

VII. Les calixarènes, liés, doublés et annulés :

Le phénol utilisé dans la synthèse ($2 \times 1 + 2 \times 1$) du dérivé 10 peut être remplacé par le diphenol p-lié 1,3 (α, ω -Bis-(4-hydroxyphenyl) alcane), dans la synthèse des calix[4]arènes tel que 11 dans lequel deux p-positions opposées sont liés par une chaîne aliphatique^[14].

La synthèse du composé 11, avec des rendements allant jusqu'à 34% (Arnaud-Neu et al, 1992), a été réalisée pour les longueurs de la chaîne $n = 5-16$ et les substituants $R = \text{Me}, t\text{-Bu}, \text{alkyl}, \text{cycloalkyl}$ et chlore. Les sous-produits peuvent inclure les calix[4]arène doubles tel que 12 dans lequel deux unités du calixarène sont liées par deux liaisons aliphatiques^[15] (figure III.28)

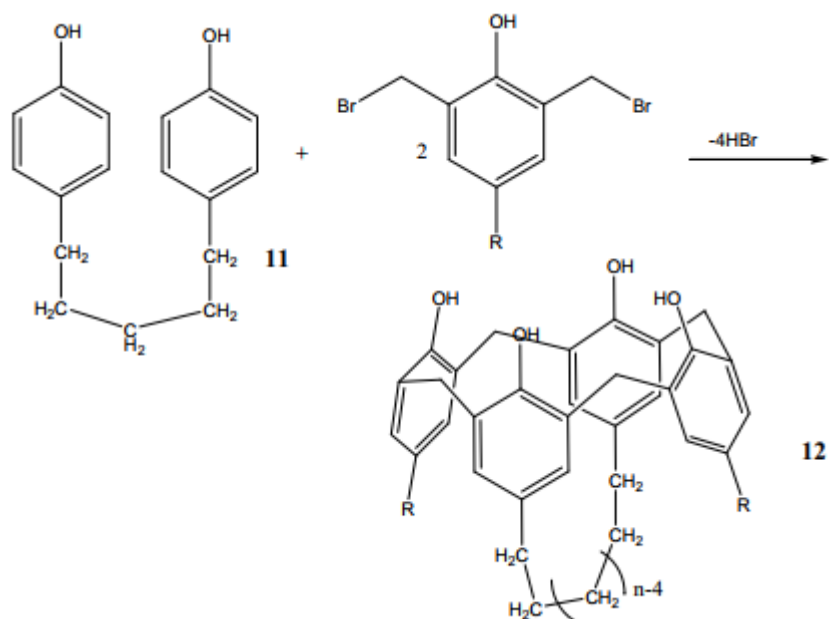


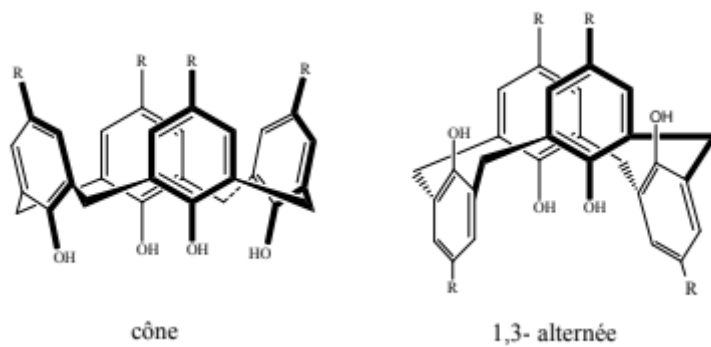
Figure III.28 : Synthèse de calixarènes liés par deux liaisons aliphatiques.

VIII. Tétramères des calixarènes :

Les tétramères cycliques existent sous quatre conformations ^[16]:

- 1- Cône.
- 2- Cône partiel.
- 3-1,2-alternée.
- 4- 1,3-alternée.

Les calixarènes sont l'objet d'études fondamentales dans la chimie, la physique et la biochimie. Depuis peu de temps, ils ont fait leurs débuts dans l'industrie ^[16] (figure III.29).



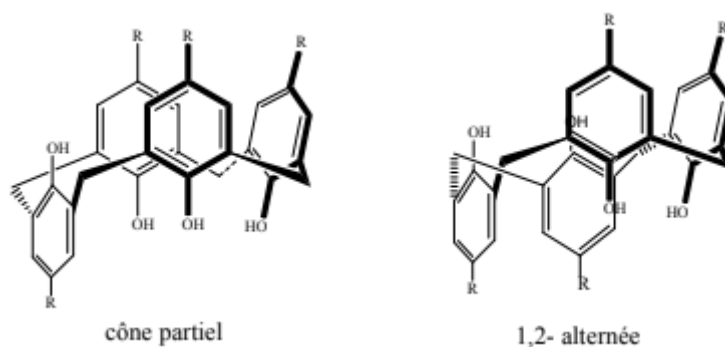


Figure III.29 : Différentes conformations des i-tert-butylcalix[4]arènes.

Les techniques de la RMN et de la cristallographie d'analyse conformationnelle des calixarènes montrent, qu'à basse température ou à l'état solide, les calix[4]- et [5]arènes adoptent une conformation cône et les calix[6]arènes ont une conformation stable de cône pincé, par contre, les calix[7]arènes ne présentent aucune symétrie ^[17] .

D'autre part, la conformation en couronne ou en anneau plissé est présentée par les calix[8]arènes qui sont hautement symétriques. Malgré les différences de taille de cycle, les énergies d'inter conversion des calixarènes sont du même ordre de grandeur (12-14 kcal/mole). Cette valeur est expliquée par la présence de liaisons d'hydrogène intramoléculaires circulaires entre les groupements hydroxyle. Ces liaisons hydrogène dirigent le processus d'inter conversion ^[17] .

IX. Synthèse des Calixarènes :

L'intérêt que les calixarènes ont acquis au cours des dix dernières années est dû à la possibilité de les préparer en grande quantité, de manière simple et à partir de produits de départ économiques. Ils sont synthétisés en une seule étape ou en plusieurs étapes :

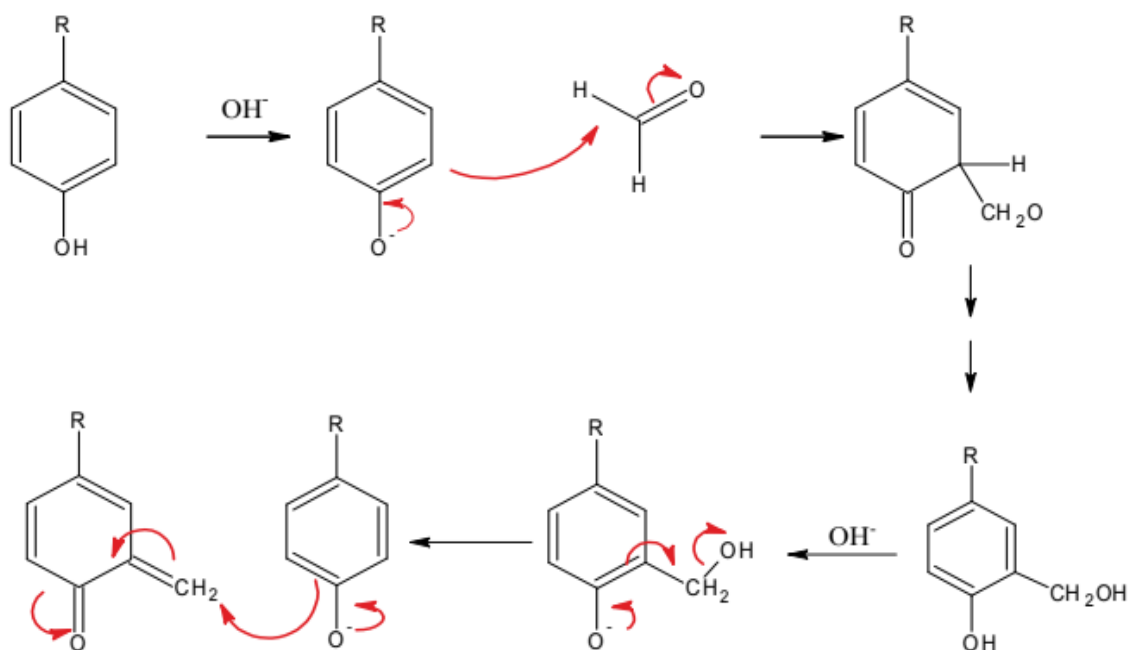
IX.1 Synthèse en une étape :

La méthode la plus utilisée est celle en une étape en milieu basique, du fait qu'elle permet d'obtenir les différents p-tert-butylcalix[n]arènes ^[18] avec de bons rendements en jouant sur la nature de la base, le rapport des réactifs et les températures de réactions ^[19,20] . Le p-tert-butyl calix [4] arène ^[21] est obtenu en suivant la procédure de Zinke-Cornforth modifiée. On chauffe un mélange de p-tert-butylphénol et une solution à 37 % de formaldéhyde en présence de 0,045 équivalents (par rapport au phénol) de NaOH pendant 2 heures à 110-120 °C pour

obtenir une résine : "le précurseur". Ce précurseur est chauffé dans le diphenyléther à 250 °C pendant 2 heures. Le p-tert-butylcalix [4] arène est obtenu avec un rendement de l'ordre de 60 % par précipitation avec l'acétate d'éthyle.

Le p-tert-butyl calix [6]arène ^[22] est obtenu avec un rendement de 83-88 % en remplaçant NaOH par 0,34 équivalents de KOH et le diphenyléther par le xylène en chauffant à reflux pendant 3 heures. Cette procédure de synthèse est appelée procédure de la Pétrolite modifiée. La procédure de la Pétrolite standard permet d'obtenir le p-tert-butyl calix [8] arène avec un rendement de 62-65 %. Il est le fruit de la réaction du p-tert-butylphénol, du formaldéhyde et de 0,03 équivalents de NaOH dans le xylène ^[23]. Quant aux Calixarènes à nombre impair d'unités phénoliques sont isolés avec des rendements plus faibles.

Un rendement de 15-20 % pour le p-tert-butylcalix [5] arène ^[25] en utilisant tBuOK dans la tétraline et 11-20 % pour le p-tert-butylcalix [7] arènes en présence de LiOH comme base. L'heptamère est synthétisé en suivant la procédure de la Pétrolite standard et en remplaçant le xylène par le Dioxane.



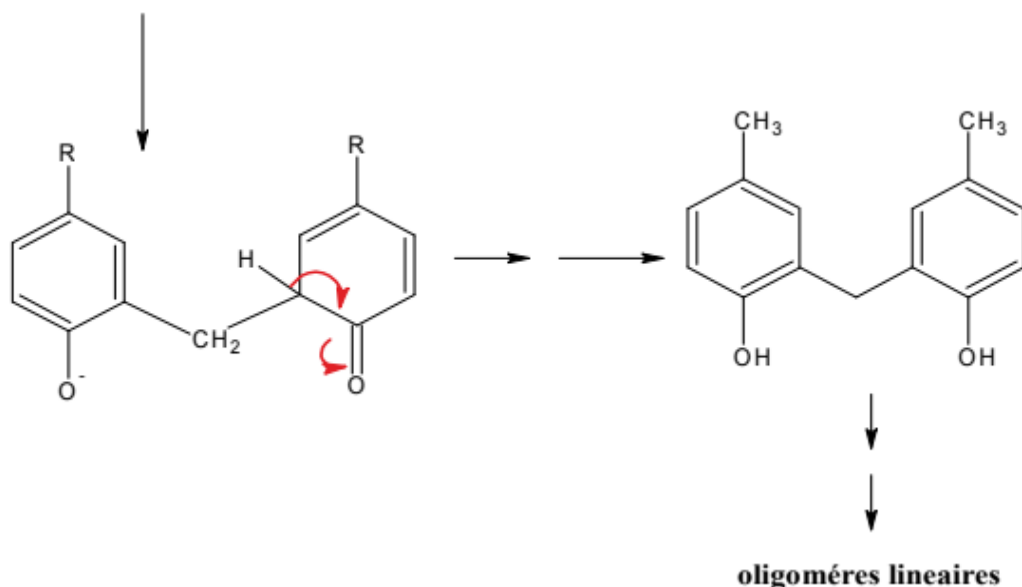


Figure III.30 : Mécanisme de synthèse calixarènes.

L'obtention des calixarènes peut être résumée ainsi :

- Formation d'oligomères phénoliques linéaires ^[26] suivie de leur cyclisation.
- Une température réactionnelle élevée favorise le p-tert-butylcalix [4] arène.
- Une grande quantité de base comme KOH ou NaOH est nécessaire à la formation préférentielle du p-tert-butylcalix [6] arène.
- L'octamère est converti en tétramère à haute température en milieu basique.

Les résultats obtenus par Gutsche pour les cas du p-tert-butylphénol ont conduit au postulat suivant :

Le calix [8] arène est obtenu sous contrôle cinétique, c'est-à-dire qu'il est obtenu le premier lors de la synthèse, le calix [6] arène est le produit résultant de l'effet Template, c'est-à-dire qu'il est obtenu en présence de KOH, Rb OH et le calix [4] arène est obtenu sous contrôle thermodynamique, il est le produit le plus stable.

IX.2 Synthèse multi-étape :

IX.2.1 Synthèse multi-étape non convergente :

A la fin des années 1950, Hayes et Hunter préparèrent le p-méthylcalix [4] arène en dix étapes (Figure III.31). C'est la première synthèse multi-étape non-convergente rapportée pour

la synthèse des calixarènes. L'étape finale de cette synthèse se caractérise par la fermeture de la molécule linéaire pour former le produit désiré. Bien que la préparation des calixarènes de grande taille exige les conditions de la haute dilution, il est possible d'obtenir un seul produit.

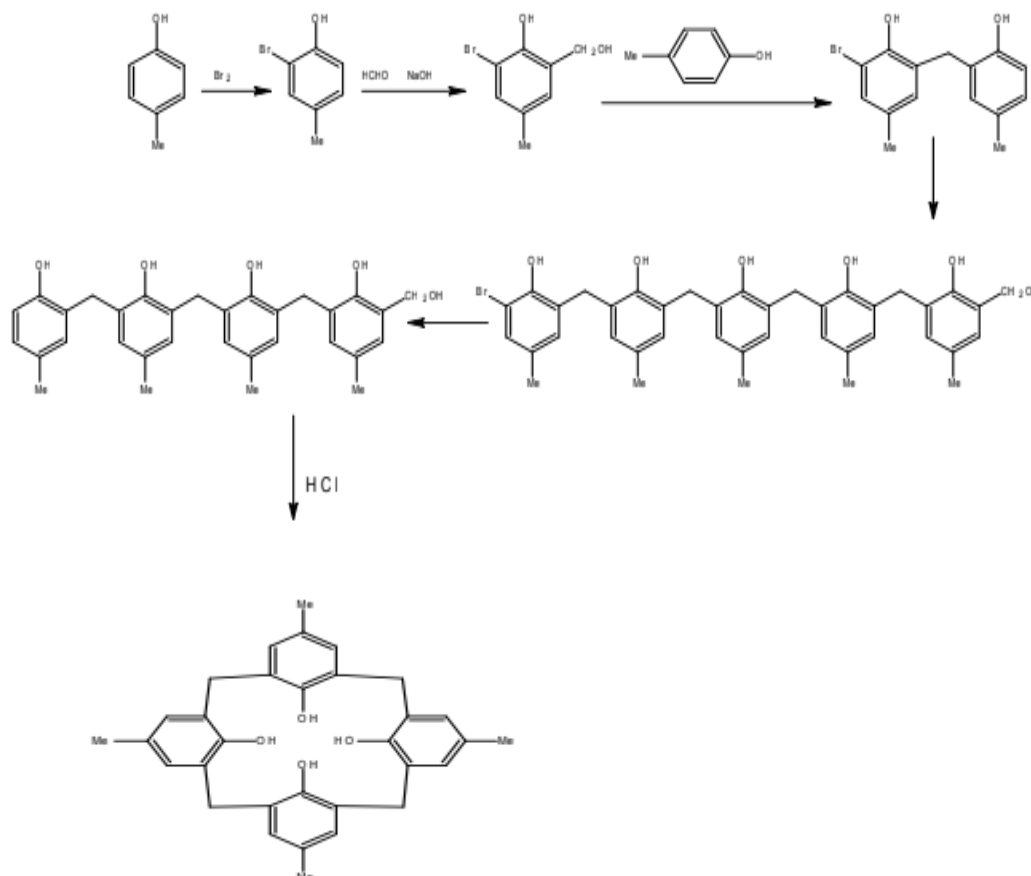


Figure III.31: Synthèse du p-méthylcalixarène par la méthode multi-étape non convergente.

IX.2.2 Synthèse multi-étape convergente :

Pour surmonter les inconvénients de la méthode non convergente, c'est-à-dire le grand nombre d'étapes réactionnelles, Böhmer et ses collaborateurs^[24] développèrent des méthodes convergentes qui nécessitaient moins d'étapes réactionnelles. Cette méthode s'identifie en 3+1, 2+2, 2+1+1 et 1+1+1+1 dépendant des précurseurs utilisés pour la réaction de cyclisation (Figure III. 32).

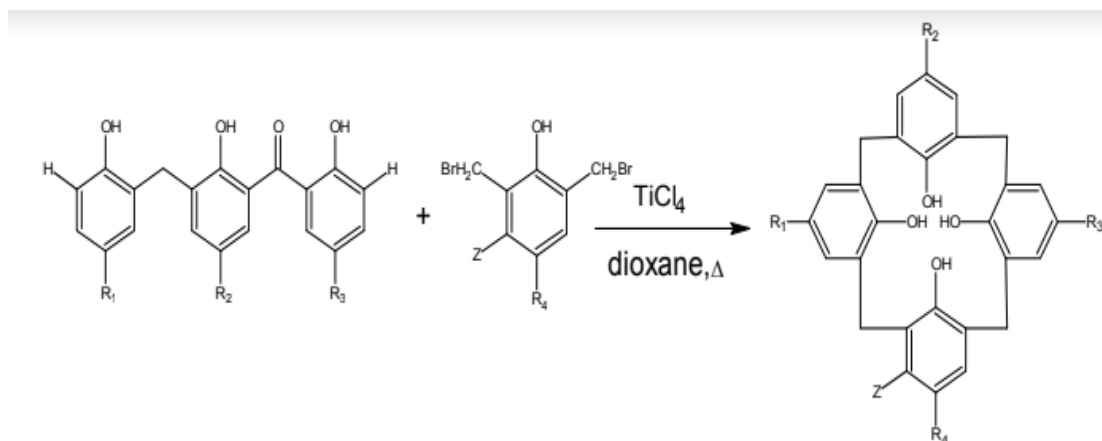


Figure III.32: Exemple d'une synthèse convergente 3+1.

En plus de l'obtention des larges calixarènes, le grand avantage de cette méthode est la possibilité de synthétiser des calixarènes avec un nombre impair d'unités phénoliques ayant une variété de groupements en para de la fonction OH.

X. Caractérisation des calixarènes :

Les caractérisations et les propriétés des calixarènes sont effectuées par différentes méthodes telles que les rayons X, les propriétés physiques (le point de fusion, la solubilité, la valeur du Pka), l'énergie de dipôle, la spectrophotométrie, infrarouge ; la spectrophotométrie ultra-violette ; la spectrométrie de RMN, la spectrométrie de masse.

En RMN, la valeur du déplacement chimique augmente avec la force croissante des liaisons hydrogène avec les groupements les plus proches qui, à son tour augmente avec le nombre d'hydroxyles consécutifs^[26].

Les spectres RMN ¹H, dans CDCl₃ des calixarènes substitués symétriquement sont peu compliqués. Par exemple, pour le p-tert-butylcalix[4]arène à la température standard, les protons aromatiques résonnent entre 7-8 ppm, les protons de tert-butyl (1-2 ppm) et les protons d'hydroxyle (9-11 ppm) apparaissent sous forme de singulets, et les protons CH₂ (3-5 ppm) apparaissent sous forme de paire de doublets^[27].

Dans les calixarènes parents, la valeur maximum de déplacement chimique, comprenant des liaisons hydrogènes circulaires, atteint 10 ppm.

Les groupements OH "isolés" résonnent à moins de 7,7 ppm, les OH "Mono H-liés" entre 7,7 et 8,7 ppm et les OH "doublement H-liés" à plus de 8,7 ppm^[28].

En RMN-13C, les carbones portant les t-butyles de 3,8 ppm et les carbones liés aux méthylènes de 5,5 ppm, résonnent à champs plus faibles (4 ppm, pour les carbones liés à un oxygène)^[28].

XI. Applications et intérêt des calixarènes :

Grâce à leurs nombreuses propriétés les calixarènes ont depuis quelques années trouvés de nombreuses applications pour l'industrie et dans nombreux domaines

- application biologique ;
- activité thérapeutique ;
- vectorisation ;
- application environnementale ;
- retraitement des déchets nucléaires ;
- décontamination des eaux des ions radioactifs, lanthanides ou actinides ;
- Les calixarènes sont déjà utilisés dans le retraitement des déchets nucléaires pour leurs propriétés de complexant notamment en ce qui concerne l'uranium. Cette propriété de complexant est également utilisée dans l'environnement pour décontaminer certains liquides c'est à dire y extraire certaines molécules indésirables ou pour neutraliser certains polluants ;
- filtres moléculaires pour la reconnaissance membranaires ;
- modèles pour la formation d'assemblages supramoléculaires ;
- chromatographie ;
- catalyseurs ;
- matériau hybride ;

- Des recherches sont encore en cours pour étendre les propriétés des calixarènes afin qu'ils soient sélectifs envers d'autres molécules grâce à de nouvelles réactions de condensations ou de polymérisations ;
- Calixarènes comme capteurs électrochimiques ;

Le groupe Mc Kervery a commencé à travailler sur la synthèse du calixarène dans les années 1980. Leur première réalisation majeure dans ce domaine a consisté à modifier les bords inférieurs des tétra-, hexa- et octa-calixarènes par l'introduction d'une série d'esters d'acétate. Les dérivés de l'ester calixarène se sont révélés avoir des caractéristiques qui en font des agents attractifs pour une utilisation dans des capteurs d'ions potentiométriques^[29-30]. Ces modifications simples ont été réalisées en une étape GYZ54U cations. Les calixarènes 1b-1e présentaient une sélectivité envers le cation sodium, 1b étant le plus efficace. Il a été considéré que la présence des groupes t-butyle dans le bord supérieur a forcé le calixarène dans une conformation de cône permanent qui a permis aux esters de former la cavité nécessaire pour la coordination. Les esters hexamères présentaient moins d'affinité vis-à-vis du cation sodium, mais avaient des affinités pour les cations potassium, rubidium et césium. Ainsi, la formation d'une cavité plus grande permet une liaison plus efficace des cations métalliques plus gros. L'octamère n'a pas démontré beaucoup d'efficacité de liaison pour la plupart des cations métalliques testés.

- Calixarènes comme modificateurs ;

Mc Kervery et son groupe ont été impliqués dans des études chromatographiques impliquant l'utilisation de calixarènes sulfonés hydrosolubles dans des phases mobiles pour déterminer les composés de nitrophénol par HPLC^[31]. Les calixarènes sulfonés sont capables de former des complexes hôte-hôte avec divers cations et donc la sélectivité de la séparation est augmentée.

- Calixarènes comme dispositifs de reconnaissance chirale ;

L'un des grands problèmes rencontrés par l'industrie pharmaceutique implique la quantification des énantiomères indésirables dans la matière première pharmaceutique. Très souvent, un seul énantiomère d'un composé chiral est en réalité un agent thérapeutique bioactif. Il est donc essentiel que le produit final soit correctement analysé pour la pureté énantiomérique. Actuellement, cette analyse implique des méthodes chromatographiques

basées sur des séparations de phases chirales. Des dispositifs de détection, qui peuvent différencier les différents énantiomères, seraient un moyen moins onéreux et plus facile d'effectuer ce travail. Le groupe McKervery en collaboration avec le groupe Diamond a été impliqué dans des études réalisées avec le (S) -di-naphtylprolinolcalix [4] arène qui a montré une excellente discrimination chirale entre les énantiomères du phénylglycinol, de la phényléthylamine et de la noréphédrine ^[32]. Le mécanisme de transduction cet exemple est basé sur la désactivation par fluorescence des poignées de naphtylprolinol du calixarène après complexation avec l'énantiomère R du phénylglycinol. Ce calixarène a été immobilisé avec succès sur une paroi capillaire utilisée en électrophorèse capillaire montrant une très bonne résolution dans la séparation des énantiomères du phénylglycino. Plus récemment, un dérivé fluoré du calixarène contenant des motifs propranolols sur le bord inférieur était capable de discriminer les énantiomères de phénylalaninol ^[33] Il a également été trouvé qu'une amélioration significative de la discrimination énantiomérique observée se produirait lors de la liaison du calixarène avec un cation potassium.

- Calixarènes comme capteurs optiques ;

Capteurs à transduction optique ont été largement étudiés depuis la fin des années 1980. La technique de transduction optique est une alternative intéressante aux méthodes électrochimiques car il y a moins de bruit dans la transmission du signal sur de longues distances, et il est possible d'analyser le spectre entier avec une sonde au lieu d'un seul canal d'information électrochimique dispositifs. Les principes théoriques des capteurs optiques sont très similaires à ceux utilisés pour définir les ISE et des membranes de composition similaire (assez souvent identique) à celle des membranes ISE sont utilisées dans les capteurs optiques

L'exigence pour les capteurs optiques de fonctionner est qu'un mécanisme optiquement sensible doit être couplé au processus de complexion ion-ligand, par ex. immobiliser un colorant (chromoionophore) dans la membrane avec le ligand. Un avantage est qu'il n'y a pas de modification apportée au ligand. Le chromoionophore est généralement un indicateur acide-base et interagit avec un ion de référence qui est normalement un proton. La sélectivité d'origine est généralement observée bien que le pH du colorant puisse parfois causer des problèmes. Ainsi, si le pH de l'échantillon est connu (cette valeur peut être contrôlée par un tampon), l'activité de l'ion analyte peut être déterminée par un changement d'absorbance membrane. Cette classe de capteur optique est assez souvent appelée optode en masse.

Alternativement, les colorants peuvent être attachés directement au calixarène^[34]. McKervey a été impliqué dans le développement de nouveaux ligands chromogéniques à base de calixarène pour la détection optique des ions alcalins^[35-36] et a travaillé sur l'utilisation de calixarènes comme optiques capteurs pour la détection de l'ammoniac gazeux dans les échantillons de poisson^[37-38]. Le détecteur optique était basé sur un calix [4] arène auquel est fixé un chromophore nitrophényl azo phénol. Un changement se produit dans le spectre électronique lorsque la coordination d'un ion métallique spécifique a lieu.

Un dérivé d'amide propranolol du p-allyl calix [4] arène a été conçu pour se comporter comme un capteur optique chiral permettant de distinguer les amines sur leur forme et leur chiralité. Cette molécule peut discriminer les énantiomères du phénylalaninol par l'extinction de la fluorescence émission dans le méthanol.

XII. Les avantages des calixarènes :

Les calixarènes offrent de nombreux avantages pour la chimie verte. Tout d'abord, ils sont biodégradables et non toxiques, ce qui les rend respectueux de l'environnement. De plus, ils peuvent être utilisés pour réduire la quantité de déchets produits par les processus chimiques.

En outre, ils permettent une utilisation plus efficace des matières premières en minimisant les pertes et en augmentant les rendements. Enfin, leur structure unique peut être modifiée pour s'adapter à différentes applications, ce qui les rend très polyvalents.

XIII. Conclusion :

En conclusion, les calixarènes sont des composés fascinants dotés de propriétés structurales et fonctionnelles uniques qui en font des outils précieux dans divers domaines de la chimie.

Leur chimie a donné lieu à un grand nombre de brevets qui traduit leur utilité potentielle.

Vue leur faible toxicité, ils peuvent être appliqués dans le domaine biologique en tant qu'agents anticancéreux et des nouveaux systèmes de délivrance médicamenteux.

La poursuite de la recherche et du développement de ces composés conduira sans aucun doute à de nouvelles découvertes et application dans les années à venir.

Référence III

- [1] C. D. Gutsche, Calixarenes in 'Monographs in Supramolecular Chemistry'; Stoddart, J. F., Ed.; Royal Society of Chemistry; university Cambridge; (1989).
- [2] S. Bouhroum; J. S. Kim; J. Incl. Phenomen. Macrocycl. Chem 62(2008)239-250.
- [3] B. S. Creaven et al. Coordination Chemistry Reviews 253 (2009) 893–962.
- [4] J. Schatz, F. Schildbach, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1998).
- [5] D. M. Roundhill, in Comprehensive Coordination Chemistry II, 2003.
- [6] A. Baeyer; Ber. 1872, 5, 25-26. b) A. Baeyer; Ber. 1872, 5, 280-282. c) A. Baeyer; Ber. 1872, 5, 1094-1100.
- [7] B. Niederl, H. J. Vogel; J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 2512-2514.
- [8] A. Zinke, E. Ziegler; Ber. 1941, 74B, 541-545.
- [9] C. D. Gutsche; "Calixarènes", Monographs in Supramolecular Chemistry, Ed. Royal Society of chemistry, 1989, ISBN 0-85186-916-5; b) C. D. Gutsche; "Calixarènes revisited"; Monographs in Supramolecular Chemistry, Ed. Royal Society of chemistry, 1998, ISBN 0-85404-502-3.
- [10] Dienst, E., Wouter I. Iwema Bakker, Johan F. J. Engbersen, Willem Verboom, et David N. O.
- [11] Reinhoudt, *Calixarènes, caméléons chimiques*, en *JPure Appl. Chem*, vol. 65, 1993, p. 387-392.
- [12] R. Aroua, 2018. Etudes des complexes organométalliques formes par des calixarènes fonctionnalisés par des carbènes n-hétérocycliques (thèse de doctorat).
- [13] S. Shinkai, dans *vicen J, Böhmer V, calixarènes : a versatile class of macrocyclic compounds, topics in inclusion science*, vol. 3, kluwer academic publisher, dordrecht, 1991, p173-198.
- [14] k. Araki, hashimoto N, Otsuka H, Nagasaki T, Shinkai S, *chem Lett*, 1993, 829.
- [15] (Böhmer et al., 1985 ; Paulus et al., 1987 ; Goldmann et al., 1988).
- [16] Böhmer, V., et al. "The synthesis of double-calixarenes." *Tetrahedron letters* 30.11 (1989): 1391-1394.
- [17] Z. ASFARI, CH. Bressot, J. Vicens, et al. Doubly crowned calix [4] arenes in the 1, 3-alternate conformation as cesium-selective carriers in supported liquid membranes. *Analytical chemistry*, 1995, vol. 67, no 18, p. 3133-3139.
- [18] Calix [8] arènes sulfoniques flexibles à activités anticorrosive et anticoagulante. 2017.
- [19] C. D. Gutsche Acc. "Calixarenes" *Chem. Res.*, 1983, 16, 161.

- [20] C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 3782.
- [21] C. D. Gutsche, M. Iqbal *Org. Synth., Coll. Vol. VIII*, 1993, 75.
- [22] C. D. Gutsche, M. Iqbal *Org. Synth.*, 1990, 68, 234.
- [23] J. H. Munch, C. D. Gutsche *Org. Synth.*, 1990, 68, 243-246.
- [24] D. R. Stewart, C. D. Gutsche *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 4136 .
- [25] B. T. Hayes, R. F. Hunter *J. Appl. Chem.*, 1958, 8, 743 .
- [26] V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 667; (b) E. Paulus, V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987, 1609; (c) V. Böhmer, H. Goldmann, R. Kaptein, L. Zetta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1358; (d) H. Goldmann, W. Vogt, E. Paulus, V. Böhmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1988, 6811.
- [27] Janssen et al., 1996 ; Shinkai et al., 1990b.
- [28] H. guéniffey, Klesper, Ernst et KÄMMERER, Hermann. Structure des poly(méthacrylates de p-tolyl) déterminée par infrarouge et RMN. *Chimie macromoléculaire : Chimie et physique macromoléculaires* , 1972, vol. 162, n° 1, p.199-204.
- [29] D. Diamond; M. Kervey, *M.A. Chem. Soc. Rev.* 1996, 15.
- [30] F. Cadogan . K. Nolan. D. Diamond. Z.; Bohmer, V.; Harrowfield, J.; Vicens, J., Eds; Kluwer Academic Dordrecht, The Netherlands, 2001, 34, 627.
- [31] J.S. Millership. M.A. McKervey. J.A. Russell. *Chromatographia* 1998, 48(5-6), 402.
- [32] T. Grady. S.J. Harris. M.R. Smyth. D. Diamond . *Anal. Chem.* 1996, 68, 3775.
- [33] C. Lynam. K. Jennings .K. Nolan. P. Kane . M.A. McKervey. D. Diamond. *Anal. Chem.* 2002, 74(1), 59.
- [34] M. Loughran. D. Diamond . *Food Chemistry* 2000, 69(1), 97.
- [35] M. McCarrick. B. Wu . S.J. Harris. D. Diamond. G. Barrett. M.A. McKervey. *J. Chem. Soc Chem. Commun.* 1992, 1287.
- [36] M. McCarrick .S.J. Harris. D. Diamond,.; G. Barrett. M.A. McKervey. *Analyst* 1993, 118, 1127.
- [37] T. Grady. T. Butler. B.D. MacCraith. D. Diamond,.; M.A. McKervey,., y, *Analyst* 1997, 122(8), 803.
- [38] S. Antonio et A. Hirsch, La coupe du monde moléculaire: synthèse d'un fullerène-calix [4] arène conjugué contenant deux substituants malonamide De la bordure supérieure, en *New J. Chem.*, vol. 22, 1998, pp. 1337 - 1339, DOI:10.1039 / a805959d.

Chapitre IV: Partie Expérimentale

I. Introduction :

Ce chapitre présente la procédure expérimentale dans laquelle sont précisés les outils conceptuels utilisés dans cette étude (les nouvelles méthodes de synthèse organique à base des Supports solides).

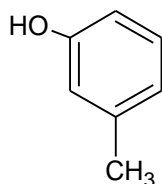
En effet cette étude se déroule en deux temps qui sont les réactions de condensations catalysé par des supports solides (catalyse hétérogène).

Ensuite la réalisation de la synthèse de polycondensation des calixarènes (para-tert-butylphénol sur un aldéhyde en milieu basique) par deux voies (une voie classique et une voie écologique reposant sur la chimie verte par l'application de 9^{ème} principe de la chimie verte).

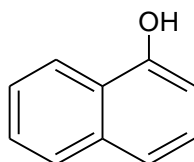
Cette réalisation nous permettant de faire une comparaison entre les deux voies et à faire une bonne analyse des résultats.

Nous présenterons toutes les réactions réalisées au laboratoire, elles ont été menées dans des conditions normales de température et de pression.

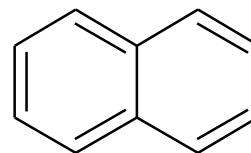
- **Les réactifs de base utilisés dans nos synthèses sont :**



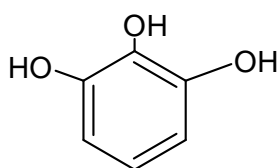
3-methylphenol



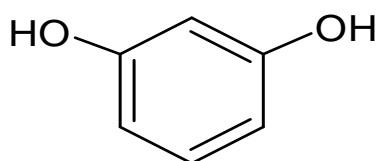
naphthalen-1-ol



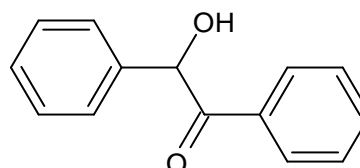
naphthalene



Pyrogallol



Résorcinol



Benzoïne

- **Les catalyseurs utilisés sont :**

- En milieu acide : H_2SO_4 ..
- En milieu basique : NaOH.
- Supports solides basiques : Alumine/KF, NaF, CsF, L'argile (La Bentonite).

Toutes les synthèses ont subies une agitation de 30 minutes et un repos de 24 heures avant d'être analysées.

- **Préparation des supports solide (Alumine\KF) et (Alumine \NaF) :**

- **Alumine\ KF**

On met dans un bécher :

- 58.1 g de KF (fluorure de potassium)
- 101 g d'Alumine (Al_2O_3)
- 100 ml d'eau



Figure IV.33 : Al_2O_3 / KF.

On met le bécher sous agitation pendant 15min, on le laisse décanter et ensuite on purge le surnageant.

On met le bécher d'Alumine\KF dans l'étuve à 110°C pendant 24h pour sécher et éliminer tout l'humidité.

➤ (Alumine\NaF)

On met dans un bécher :

- 40,1 g de NaF (fluorure de sodium)
- 101 g d'Alumine(Al_2O_3)
- 100 ml d'eau



Figure IV.34: Al_2O_3 / NAF.

On met le bécher sous agitation pendant 15min, on le laisse décanter et ensuite on purge le surnageant. On met le bécher d'Alumine\NaF dans l'étuve à 110°C pendant 24h pour sécher et éliminer toute l'humidité.

Après l'achèvement des réactions de condensation, les produits résultants sont soumis à un examen minutieux par chromatographie sur couche mince (utilisant du gel de silice). Ensuite, ils sont élués avec des solvants appropriés pour les distinguer des produits de départ et des éventuels sous-produits formés au cours de la réaction. Notre pratique est de ne scruter que les produits les plus remarquables, identifiés par RMN ou IR.

Après chaque chromatographie on va calculer ou déterminer le temps de rétention (ou le rapport frontal) ; Donné par la formule suivante :

$$T_R = \frac{\text{Hauteur atteinte par l'espèce chimique}}{\text{Hauteur atteinte par l'éluant}} = \frac{h}{H}$$

Le même temps de rétention correspondant à la même espèce chimique.

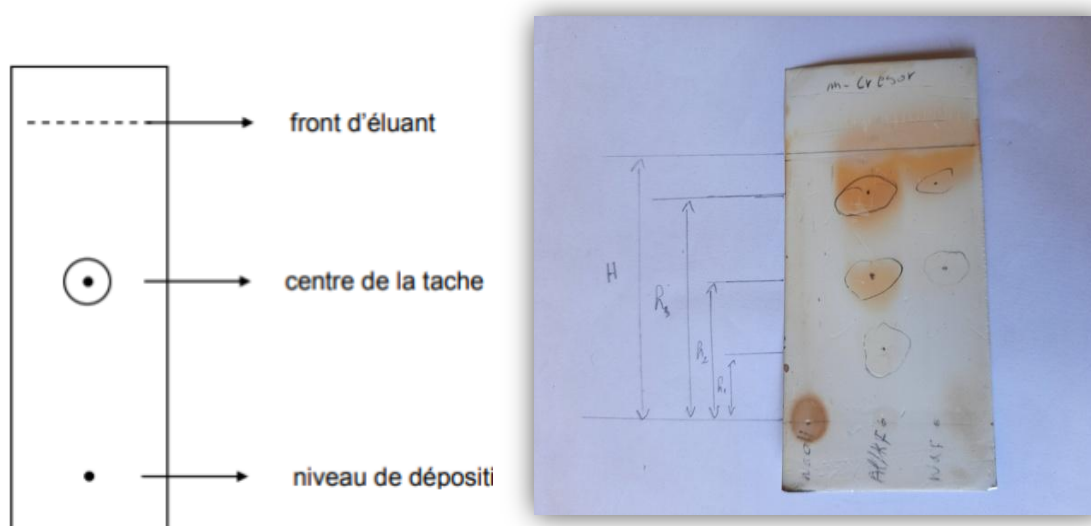


Figure IV.35 : Calcul des temps de rétentions.

Remarque : Notre pratique est de ne scruter que les produits les plus remarquables, identifiés par la chromatographie, RMN ou IR.

Pour la chromatographie de cette partie on a choisi un mélange acétone et toluène comme phase mobile.

II. Réactions de condensation catalysées par des supports solides :

Nous avons procédé à la condensation des différents produits sur le formaldéhyde ou le benzaldéhyde en présence de différents types de catalyseurs solides acide et basique.

• Méta-crésol (3-méthylphénol) :

Les préparations se sont fait comme suit :

On met dans des flacons :

- Témoin : m-Crésol (2 mol) + Formaldéhyde (2 mol) + NaOH (3 mol)
- m-Crésol (3 mol) + Formaldéhyde (2 mol) + 1 g Al₂O₃/KF
- m-Crésol (3 mol) + Formaldéhyde (2 mol) + 1 g NaF

Avant agitation et repos :



Figure IV.36 : les flacons de m-crésol catalysé.

Remarque :

Le produit obtenu se présente sous forme d'un liquide de couleur miel qui tend vers le marron.

Analyse CCM :

Tableau IV.5 : le temps de rétention de m-crésol.

Tache	$Tr = \frac{h}{H}$		
Référence	$T_{Rref} = 0$	$T_{Rref} = 0$	$T_{Rref} = 0$
Tache1(Al₂O₃/KF)	$T_{R1} = \frac{1,2}{6,3} = 0,19$	$T_{R1} = \frac{3,5}{6,3} = 0,55$	$T_{R1} = \frac{5,5}{6,3} = 0,87$
Taches2(NaF)	$T_{R2} = \frac{3,5}{6,3} = 0,55$	$T_{R2} = \frac{5,5}{6,3} = 0,87$	

Interprétations :

Nous avons déposé trois spots, NaOH (constitue notre référence) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ et NaF.

Les observations que nous pouvons faire sont les suivantes :

Avec $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$, nous avons enregistré trois spots avec $T_{R1}=0,19$, $T_{R2}=0,55$ et $T_{R3}=0,87$.

Tandis que avec NaF nous avons obtenu deux taches avec $T_{R2}=0,55$ et $T_{R2}=0,87$.

Nous pouvons déduire que comparativement a la référence (NaOH) : Les résultats obtenus avec $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ et NaF sont différents, l'apparition d'une taches supplémentaire, c'est à dire une espèce chimique différente.

Aussi avec $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ apparition d'une tache par rapport celle obtenue avec NaF.



Figure IV. 37 : la chromatographie de m-crésol.

- **Naphtol**

On met dans des flacons :

- Référence : Naphtol (2 mol) + Formaldéhyde (2 mol) + NaOH (3 mol)
- Naphtol (3 mol) + Formaldéhyde (2 mol) + 1g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$
- Naphtol (3 mol) + Formaldéhyde (2 mol) + 1g Al_2O_3 .

Après agitation et repos :

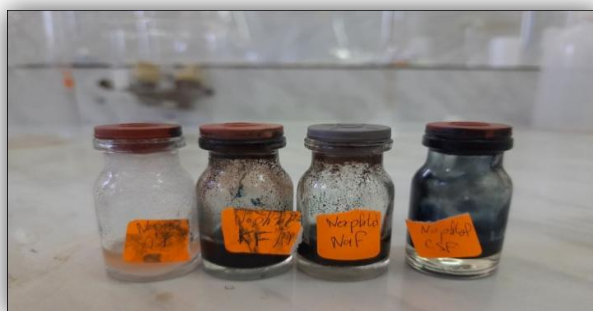


Figure IV. 38 : les flacons de naphtol catalysé.

Remarque : Le mélange formé avec le naphthol est non homogène pâteux et prend une couleur bleue avec CsF, verdâtre avec $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ et NaF, et crevette avec Al_2O_3 .

Tableau IV.6 : Le temps de rétention de naphthol.

Tache	$T_R = \frac{h}{H}$
Référence	$T_{R\text{ref}} = 0,74$
Tache 1 ($\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{KF}$)	$T_{R1} = 0,86$
Taches 2 (Al_2O_3)	$T_{R2} = 0,74$

Interpretation :

La tache (produit initial) et la référence (NaOH) sont presque identiques dans ce cas, avec même T_R montrant que la réaction n'est pas n'est pas complète.

Par contre avec $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ on obtient un composé différent par rapport le témoin et Al_2O_3 avec

$$T_R = 0,74$$

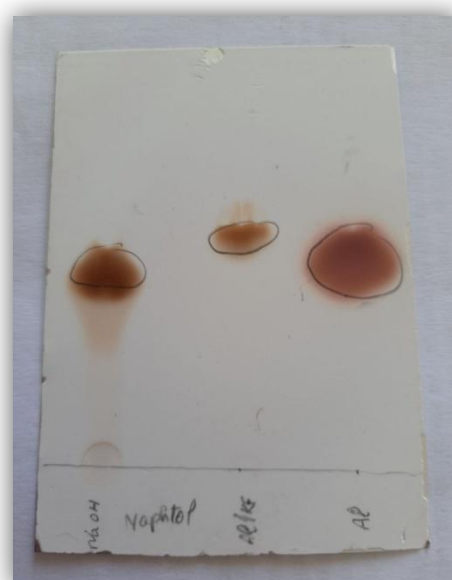


Figure IV .39 : chromatographie de naphthol.

- **Naphtalène :**

On met dans des flacons :

- Référence : Naphtalène (2 mol) + Formaldéhyde (2 mol) + NaOH (3 mol)
- Naphtalène (3 mol) + Formaldéhyde (2 mol) + 1g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$
- Naphtalène (3 mol) + Formaldéhyde (2 mol) + 1g NaF

Après repos et agitation :



Figure IV.40 : les flacons de naphtalène catalysé.

Remarque : nous avons une solution transparente avec ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ et NaF et Al_2O_3) et tends vers le beige avec le CsF avec un peu de précipitation.

Interprétation :

Dans cette plaque de CCM on a déposé pratiquement trois taches des solutions avec : NaOH qui est notre référence, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ et NaF.

Malheureusement, on a une mal séparation car notre solution est concentrée. Donc on n'a pas pu interpréter ces résultats

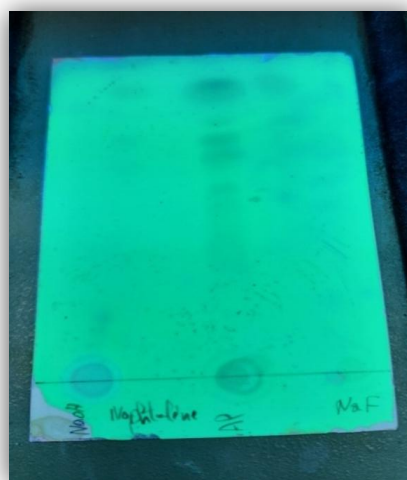


Figure IV.41: la chromatographie de naphtalène.

• **Résorcinol :**

On met dans des flacons :

- Référence : Résorcinol (2mol) + Benzaldéhyde (2mol) + Ethanol (1mol).
- Résorcinol (3mol) + Benzaldéhyde (2mol) + 1g NaF.
- Résorcinol (3mol) + Benzaldéhyde (2mol) + 1g Al₂O₃/KF .

Après repos et agitation :



Figure IV.42: les flacons de résorcinol catalysé.

Remarque : On obtient un mélange non homogène de couleur caramel qui tend vers le marron avec un précipité blanc avec NaF.

Analyse CCM :

Tableau IV.7 : le temps de rétention de résorcinol.

Tache	$T_R = \frac{h}{H}$	
Référence	$T_{Rref} = 0,67$	
Tache 1 (NaF)	$T_{R1} = 0,74$	$T_{R1} = 0,94$
Taches 2(Al₂O₃/KF)	$T_{R2} = 0,74$	

Interprétation :

On a déposé 3 échantillons résorcinol (référence),

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ et NaF On peut distinguer : Une tache de référence avec $T_R=0,67$ n'existe nulle part (réactif a disparu).

Deux taches d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ et NaF qui sont identiques avec même $T_R=0,74$ (produit similaire).

Une tache de NaF avec $T_R=0,94$ qui ne correspond a aucune autre tache (obtention d'un nouveau produit).

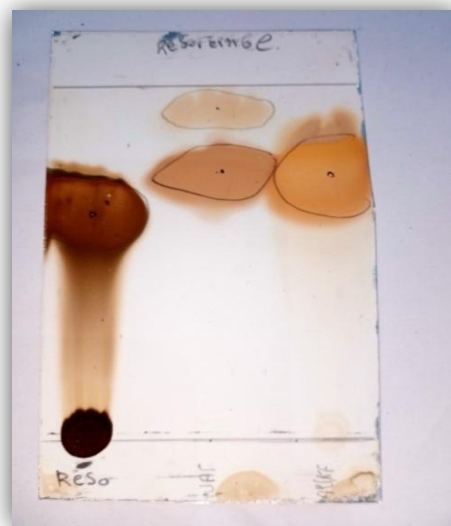


Figure IV.43: chromatographie de résorcinol.

• Réaction de condensation d'éthanoate de benzoïne :**• préparation de benzoïne:**

- Mélangez 0,65 g de chlorhydrate de thiamine avec 2 ml d'eau dans un flacon d'une capacité de 250 ml ;
- Verser 8 ml d'éthanol à 95 % ;
- Agiter tout en refroidissant la solution dans un bain de glace ;
- Ajouter 1,25 ml de soude 3M ;
- Ajouter 4 ml de benzaldéhyde lavé avec une solution d'hydroxyde de sodium, puis adapter au chauffage à reflux et chauffer le mélange à 69°C sous agitation pendant 1h30min ;
- Une fois la réaction terminée, il est recommandé de laisser refroidir le mélange en le plaçant dans un bain de glace. Cela entraînera la précipitation du benzoïne hors du mélange ;

- Laisser reposer brièvement la substance pâteuse avant de la faire passer à travers un filtre Büchner ;
- Rincer le résidu avec de l'eau. Pour obtenir un solide blanc, mélanger des parties égales d'eau d'éthanol (rapport 1:1) puis laisser sécher les cristaux.



Figure IV.44: les étapes de préparation de benzoïne.

• **Préparation d'éthanoate de benzoïne :**

Dans un bécher met la quantité obtenue de benzoïne avec 3 ml acide sulfurique et 3 ml d'acide acétique.

Laissez reposer pendant 24 h.

On met dans des flacons :

- Témoin : éthanoate de benzoïne (2 mol)+ Formaldéhyde (1 mol).
- éthanoate de benzoïne (2 mol) + Formaldéhyde (1 mol) + 1 g CsF.



Figure IV.45: les flacons d'éthanoate de benzoïne catalysé.

Remarque : Le produit obtenu se présente sous forme d'un liquide transparent et dégage une odeur forte. Aucune précipitation n'a été observée.

Analyse CCM :

Tableau IV.8 : le temps de rétention d'éthanoate de benzoïne.

Tache	$T_R = \frac{h}{H}$	
Référence	$T_{R\text{ réf}} = 0,66$	$T_{R\text{ ref}} = 0,91$
Tache1 (CsF)	$T_{R1} = 0,64$	

Interprétation :

On obtient des taches avec différentes T_R

Deux taches a la verticale de la référence avec T_R successivement $T_{R1}= 0,66$, $T_{R2}= 0,91$, qui ne correspondent a aucune autre tache (réactif totalement disparu).

Une obtention d'une tache de CsF avec $T_R=0,64$ n'existe nulle par (formation d'un nouveau produit). Donc notre réaction est totale.



Figure IV.46: la chromatographie d'éthanoate de benzoïne.

• Pyrogallol :

On met dans des tubes :

- Témoin : Pyrogallol (2 mol) + Benzaldéhyde (2 mol) + KoH (3 mol).
- Pyrogallol (3 mol) + Benzaldéhyde (2 mol) + 1g Al_2O_3 .
- Pyrogallol (3 mol) + Benzaldéhyde (2 mol) + 1g CsF.

Après repos et agitation :

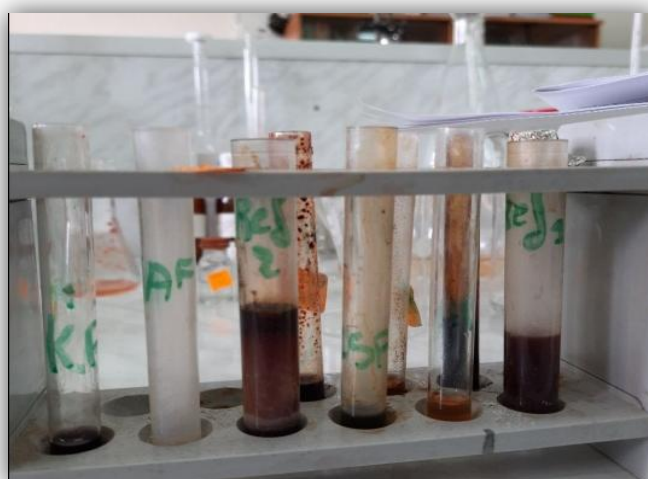


Figure IV.47: les tubes de pyrogallol .

Remarque: Après repos on obtient un mélange sous forme d'un gel .Plus le mélange est concentré en Pyrogallol, plus la couleur est prononcée. Après 24 h la couleur devient de plus en plus corsée.

Analyse CCM:

Tableau IV.9 : le temps de rétention de pyrogallol.

Tache	$T_R = \frac{h}{H}$				
Référence	$T_{Rref1} = 0,63$		$T_{Rref2} = 0,94$		
Tache1 (AL₂O₃)	$T_{R1} = 0,3$	$T_{R2} = 0,41$	$T_{R3} = 0,55$	$T_{R4} = 0,70$	$T_{R5} = 0,94$
Taches2(CsF)	$T_{R2} = 0,21$	$T_{R2} = 0,41$	$T_{R3} = 0,55$	$T_{R4} = 0,94$	

Interprétation :

Nous avons déposé dans cette plaque successivement KOH (constituer comme une référence) Al₂O₃ et CsF, on peut faire les remarques suivantes :

Deux taches avec $T_R = 0,63$ n'existent nulle part

La 2^{ème} tache avec $T_R = 0,94$ qui est identique avec (Al₂O₃ et CsF) qu'il s'agit du même composé.

Parmi les taches qu'on a obtenues il y a deux taches majoritaires très caractéristiques avec $T_R = 0,55$.

Deux taches à Al₂O₃ et CsF avec T_R successivement 0,3 et 0,21 qui n'existe nulle part, Apparition de deux taches avec même $T_R = 0,41$ avec Al₂O₃ et CsF



Figure IV.48 : la chromatographie de pyrogallol.

L'analyse RMN :

L'analyse se fait en plaçant une généreuse quantité de l'échantillon en bande sur une plaque CCM en verre. Après l'avoir retiré de la phase mobile, on gratte les bandes pour récolter le gel de silice imprégné pour l'analyse par machine RMN.

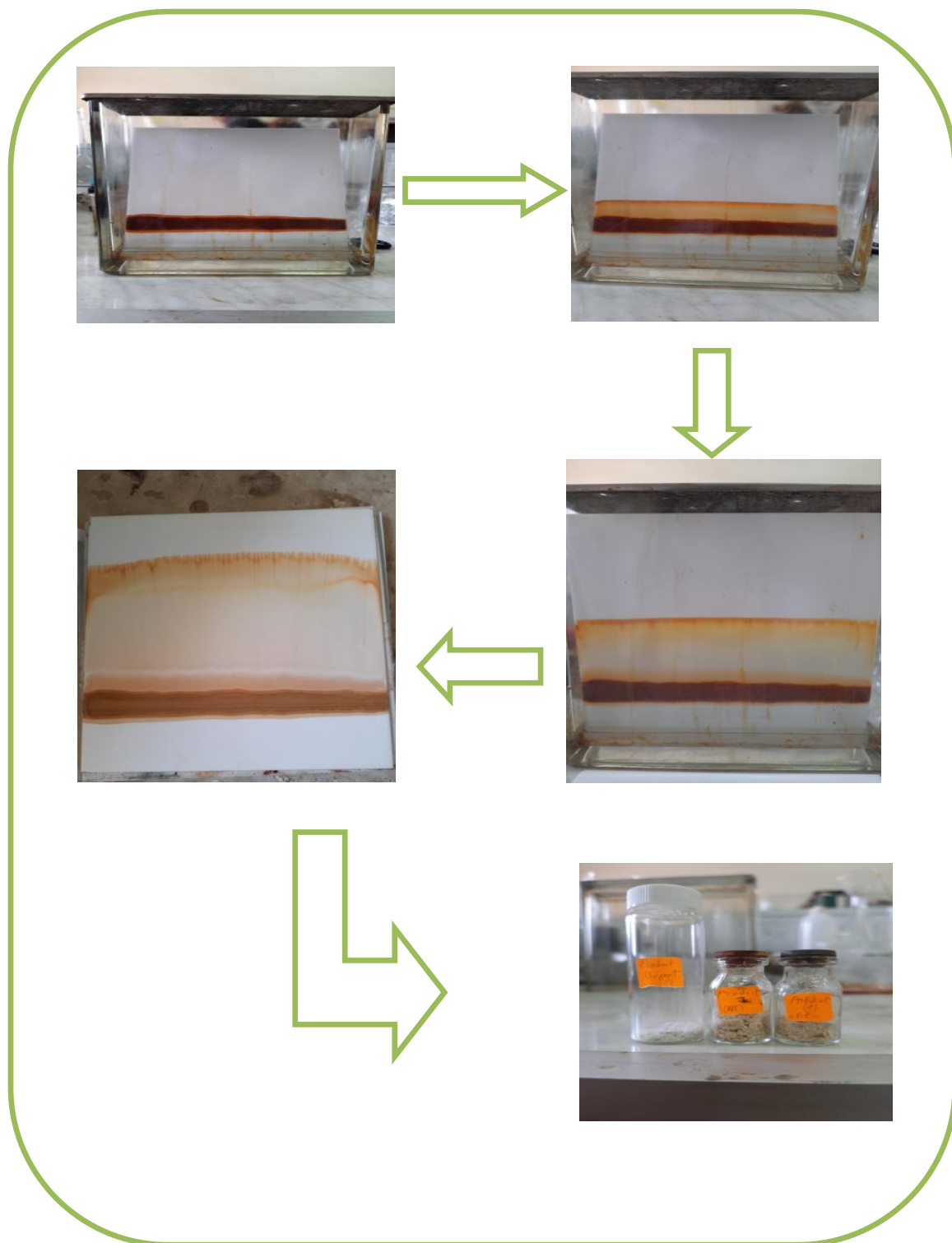


Figure IV.49: schéma des étapes de l'analyse RMN.

Après grattage de la plaque, on élimine le gel de silice par filtration à l'aide d'une solution (acétonitrile +éthanol).



Figure IV .50 : élimination de gel de silice.

Remarque : On laisse les flacons ouverts jusqu'à ce que le solvant se soit évaporé, pour obtenir le produit pur.

V. Conclusion :

Nous voyons à travers notre étude que la sélectivité du support solide et le milieu réactionnel utilisés jouent un rôle fondamental dans l'obtention des différents produits.

IV. Synthèse de p-tert-butyl calix [4] arène:

Le p-tert-butyl calix [4] arène est obtenu par la procédure suivante. On chauffe un mélange de p-tert-butylphénol et une solution à 37 % de formaldéhyde en présence de NaOH pendant 2 heures à 110-120 °C pour obtenir une résine : "le précurseur". Ce précurseur est chauffé dans le Benzyl Alcohol à 250 °C pendant 2 heures. Le p-tert-butylcalix [4] arène est obtenu par précipitation avec l'acétate d'éthyle.

IV. 1 La synthèse réalisée par voie classique

- **Méthode de travail :**
 - **Préparation des produits :**
- **Para-tert-butylphénol :**

$$m_{C_{10}H_{14}O} = 3,00g$$

- **Déshumidification de Para-tert-butylphénol :**

Le Para-tert-butylphénol est versé dans un récipient en verre et on le met dans l'étuve pendant 30 min, afin d'assuré son déshumidification.

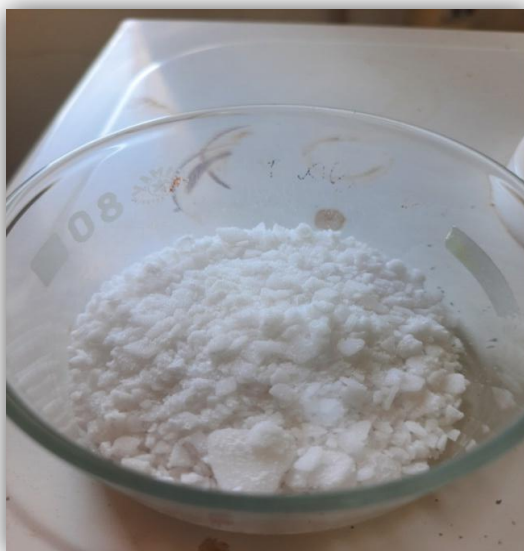


Figure IV.51 : déshumidification du Para-tert-butylphénol

La pesée du para-tert-butylphénol :

Après déshumidification, il est broyé à l'aide d'un mortier.



Figure. IV.52 : p-tert-butylphénole broyé

Qui est faire a l'aide d'une balance et un verre de montre .

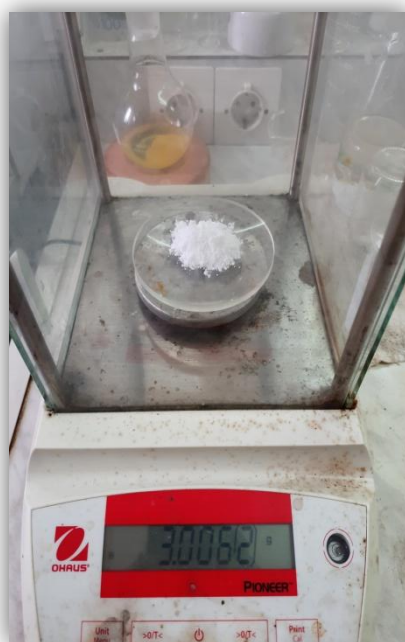


Figure. IV.53 : Pesée du para-tert-butylphénol

- **Synthèse :**

Étape 1 : Un mélange de para-tert-butylphénol et de formaldéhyde est porté au bain marie chaud dans une solution de 5 ml NaOH pendant 2 heures à 110°C-120°C.

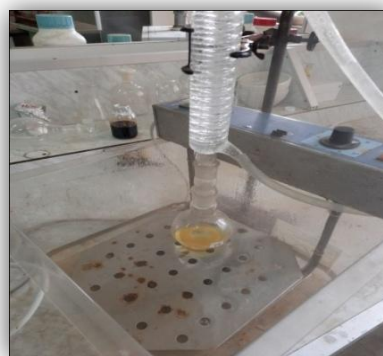


Figure IV. 54: Chauffage de Para-tert-butylphénole.

Étape 2 : après 2 heures on déplace le ballon vers un chauffe ballon pour augmenter la température à 250°C et on ajoute 7 ml d'alcool benzylique et le réchauffer pendant 2 heures.

Puis on ajoute 7 ml d'acétate d'éthyle pour avoir une précipitation.



Figure IV.55 : Réchauffage de para-tert-butylphénol.

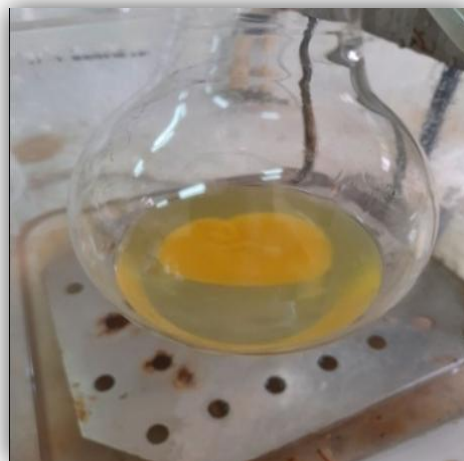
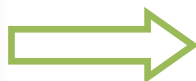


figure IV.56 : La formation de précipité.

Puis le mélange réactionnel est versé dans un bain de glace.



Figure IV.57: refroidissement du mélange.

Pour séparer les phases on filtre le mélange puis on obtient le surnageant et le filtrat puis on les dessole dans l'éthanol.

Puis on met le filtrat dans l'éthanol.



Figure IV. 58: Phase 01 par voie classique.

(Surnageant)

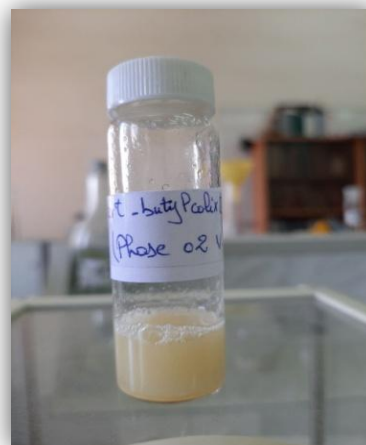


Figure IV.59: Phase 02 par voie classique.

(Filtrat)

Volume de :

$V_{\text{Formaldéhyde}} = 13\text{ml}$

$V_{\text{NaOH}} = 5\text{ml}$

$V_{\text{Benzyl Alcohol}} = 7\text{ml}$

$V_{\text{acétatethyle}} = 5\text{ml}$

IV. 2 Synthèse par voie écologique (voie de la chimie verte) :

On a repris le même protocole en substituant la soude par la bentonite Basique.

Préparation de produit :

La même masse de para-tert-butylphénol est conservée avec le même volume de formaldéhyde, de NaOH ainsi que celle du diphényléther.

$$m_{\text{para-tert-butylphénole}} = 3,00\text{g}$$

$$V_{\text{Formaldéhyde}} = 13\text{ml}$$

$$V_{\text{acétatéthyle}} = 5\text{ml}$$

$$V_{\text{Benzyl Alcohol}} = 7\text{ml}$$

- **Bentonite:**

La pesée de la bentonite est faite à l'aide d'une balance et un verre de montre.

$$m_{\text{bentonite}} = 2.202\text{g}$$



Figure. IV. 60: La pesée de la bentonite.

Dans un bécher on met le para-tert-butylphénol et la bentonite et on laisse reposer pendant quelque minute. On ajoute le formaldéhyde et on chauffe le mélange dans un four à micro-onde à 300W pendant 5min. Puis on ajoute le diphényléther.

Après 15min on arrête le chauffage et on ajoute 7ml d'acétate d'éthyle.

On remarque la formation d'un précipité visqueux.

Par le même protocole on chauffe le mélange sous agitateur pendant 30min.



Figure. IV.61 : Chauffage sous Micro-onde.



Figure. IV.62: chauffage sous agitateur.

La dissolution du précipité se fait par ajout d'éthanol.



Figure IV. 63: Phase obtenue par voie de la chimie verte.

Remarque : le précipité blanc au fond du tube est la bentonite qui peut être récupérée par une simple filtration.

Observations :

Dans la voie classique, nous avons obtenu 2 phases distinctes dont l'une est fortement visqueuse oranger et même en terme de coloration y a une différence.



Figure IV. 64 : Les solutions obtenues

Chapitre V : Résultat et discussion

• Dans le but de minimiser l'utilisation des solvants toxiques et de réduire les dépenses énergétique, nous avons envisagé d'élaborer le p-tert-butyl[4]calix par deux méthodes ; méthode classique et une méthode écologique .

Nous avons effectué l'analyse quantitative CCM, IR et RMN pour les identifier.

I. Analyse CCM :

- **L'analyse est faite par deux méthodes :**

- **Une analyse quantitative : (CCM) :**

➤ **Préparation de la phase mobile :**

On a choisi un mélange d'hexane et d'éther (30/70) :

$$V_{\text{acétone}} = 70 \text{ ml} \quad V_{\text{toluène}} = 30 \text{ ml}$$

Cette phase est conservée dans un flacon en verre bien fermé.

Avant de préparer la plaque on verse quelque ml dans un bécher couvert de papier aluminium et on le met sous la hotte pour saturer les parois avec cette phase.

➤ **Activation de la plaque :**

On met la plaque CCM pendant une demi-heure dans l'étuve à 105°C.

➤ **Préparation de la plaque :**

Sur la plaque CCM on dépose les 5 spots suivants :

- Le témoin qui est le para-tert-butylphénole + NaOH+ formol ;
- Les échantillons de voie classique (phase 1 et phase 2) ;
- L'échantillon de la voie écologique avec MO ;
- L'échantillon de la voie écologique sans MO ;

Puis on la met dans le bécher qui contient la phase mobile et on laisse émigrer.

✓ La révélation :

Toujours sous hotte on met la plaque dans l'iode pour réveiller et on obtient :

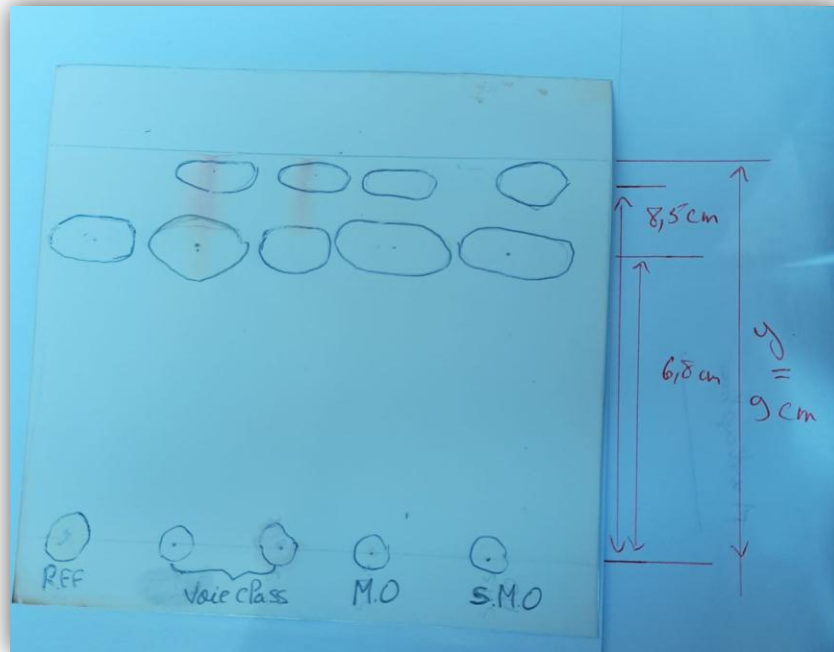


Figure IV.65: La chromatographie de p-tert-butylcalix [4] arène.

➤ Calcule du temps de rétention T_R :

Tableau IV.10 : Temps de rétention de p-tert-butylcalix [4] arène.

$T_R = \frac{h}{H}$		
Référence		
Ech ₁ (phase1)		
Ech (phase2)	$T_R = \frac{6,8}{9} \approx 0,75$	$T_R = \frac{8,5}{9} \approx 0,94$
Ech A.MO		
Ech S.MO		

Interprétation :

On obtient cinq taches au même pour les quatre réactions avec deux temps de rétention distincte ($T_{R1} = 0.84$; $T_{R1} = 0.92$). Dont le T_{R1} est commun aux quatre réactions.

L'apparition des quatre taches avec temps de rétention de voie classique (2 phases) et les deux réactions de la voie écologique avec le même $T_{R2} = 0,94$ qui confirme la formation d'un nouveau produit ; c'est-à-dire on a la même espèce chimique (même produit).

Donc notre réaction est bien marchée.

II. Analyse IR :

L'analyse se fait en plaçant toute la solution obtenue sous forme de bande sur une plaque CCM en verre. Après l'avoir retiré de la phase mobile, on gratte les bandes qui ont migré une par une dans différents béchers, puis on filtre avec (éthanol /Acétonitrile). Obtention de produits purs.

On procède ensuite à l'analyse par spectroscopie infrarouge.

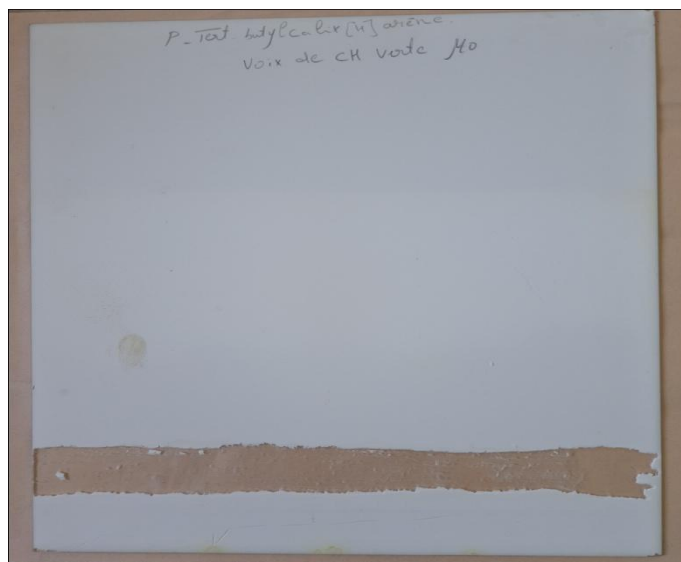


Figure IV.66 : la plaque de p-tert-butylcalix [4] arène sous micro-onde..



Figure IV.67 : solution filtrée de p-tert-butylcalix [4] arène.

■ **Les spectres Infrarouge IR**

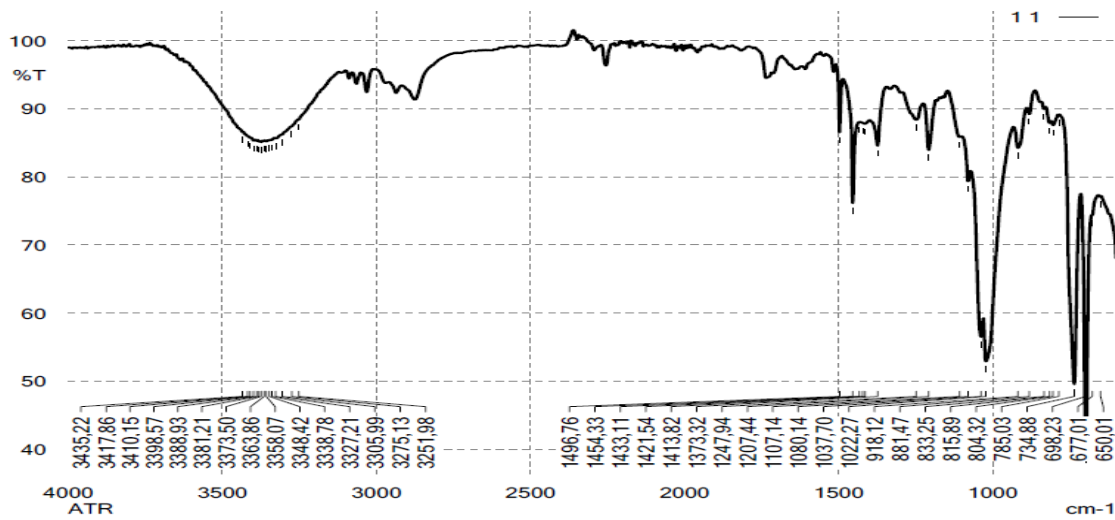


Figure IV.68 : Spectre IR de la phase 01.

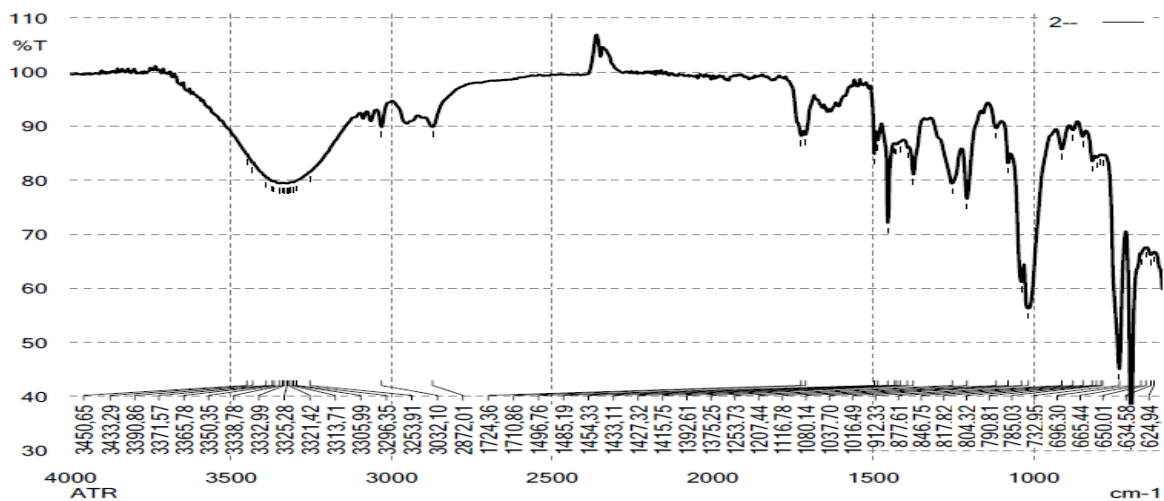


Figure IV.69 : Spectre IR de la phase 02.

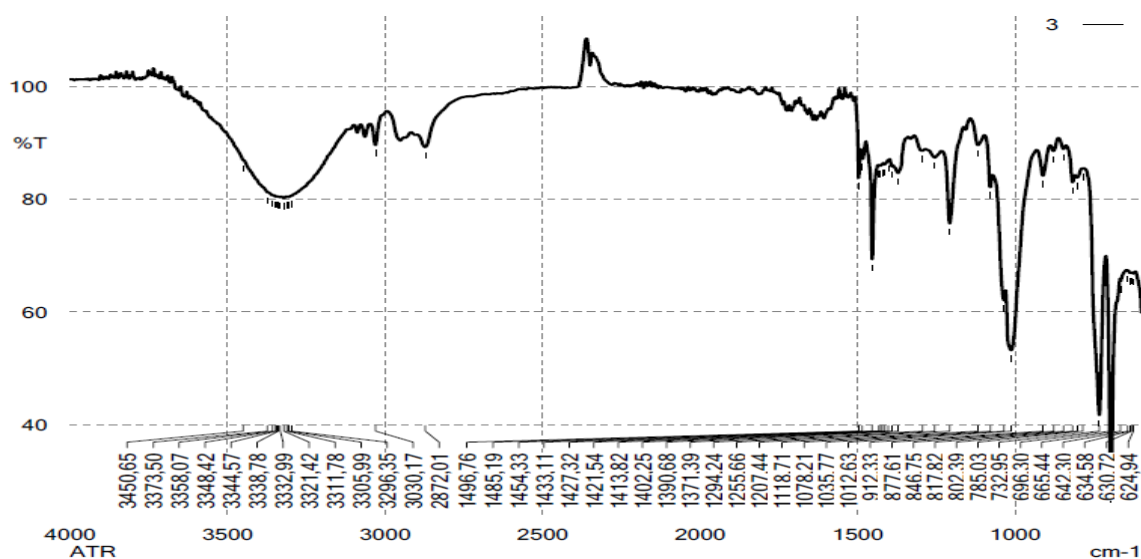


Figure IV.70 : Spectre IR de la phase 03.

Table V.11 : table des valeurs de nombre d'onde en spectre infrarouge.

Liaison	Groupe d'atomes caractéristique	Fonction ou famille	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O - H (libre)	Hydroxyle C-OH	Alcool	3 580 – 3 670	Forte
O - H (liée par liaison H)	Hydroxyle C – OH	Alcool	3 200 – 3 400	Forte
	Carboxyle-COOH	Acide carboxylique	3 200 – 3 400	Forte
N – H	C – NH -	Amine, amide	3 100 – 3 500	Moyenne
C – H	Cycle benzénique –C ₆ H ₅	Composés aromatiques	3 030 - 3 080	Moyenne
		Alcane	2 810 - 3 000	Forte
		Alcène	3 000 – 3 100	Moyenne
C = O	Carbonyle	Aldéhyde, cétone	1 650 – 1 730	Forte
	Carboxyle	Acide	1 680 – 1 710	Forte
	CO -O- C	Ester	1 700 – 1 740	Forte
	CO – N	Amide	1 650 – 1 700	Forte
C = C		Alcène	1 625 – 1 680	Moyenne
C – O		Alcool, acide, ester	1 050 – 1 450	Forte
C - C		Alcane	1 000 – 1 250	Forte
C - Cl		Chloroalcane	700 – 800	Forte
C - Br		Bromoalcane	600 – 750	Forte
C - L		Lodoalcane	500 - 600	Forte

Interprétation :

Nous avons trois spectres IR qui sont caractérisés successivement par deux bandes, une bande diagnostique [1500 - 4000] cm^{-1} et une bande d'empreinte digitale [1500 - 500] cm^{-1} .

- Ce spectre correspondant a la même bande d'absorption d'une fonction alcool liée par une liaison (C - H) avec intervalle [3200- 3400] cm^{-1} .
- La présence des pics a 1496,76 cm^{-1} , 1371; 39 cm^{-1} , 1207,44 cm^{-1} et 1012,63 cm^{-1} qui représente des bandes d'absorption caractérisé les fonctions cycle aromatique, alcool et acide lié par la liaison (C - O).
- Présence des pics dans l'intervalle [735 - 770 cm^{-1}], [680 - 725] cm^{-1} qui représente la fonction (C - H) aromatique.

On conclut d'après notre interprétation que nous avons des spectres identiques avec une légère différence (intensité des pics).

Pour la confirmation de l'obtention d'un nouveau produit on a comparé l'un de nos spectre avec une référence illustré à la (figure IV.71) pour prouver que notre démarche est correcte.

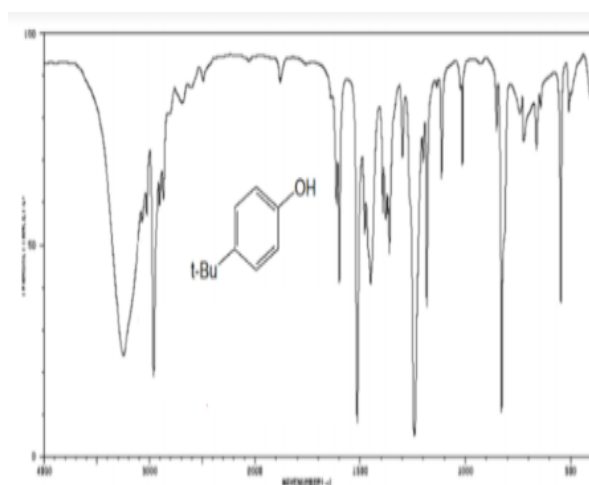


Figure IV.71 : Spectre IR de (para-tert-butylphénol).

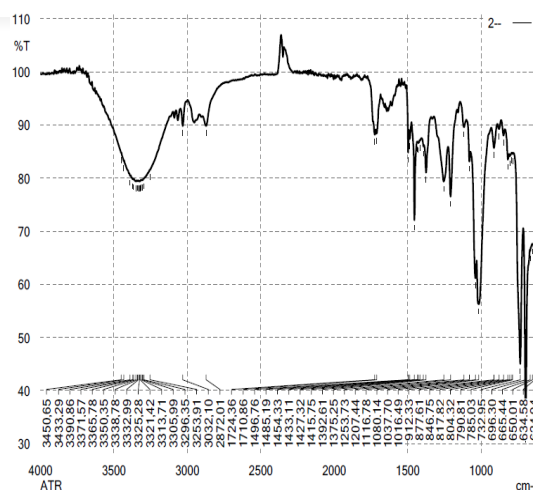


Figure IV.69 : Spectre IR de produit obtenu (Phase 2).

La figure (IV.71) représente le spectre infrarouge de para-tert-butylphénol (produit de départ) et la figure (IV.69) représente le spectre infrarouge de produit obtenu.

Ces deux spectres partagent les mêmes bandes absorption :

- Une absorption à 3450 cm^{-1} pour le spectre IR de para-tert-butylphenol qui représente une bande d'absorption à une intensité forte et large d'une fonction alcool caractérisé par une regroupement hydroxyle (C-OH) liée par une liaison H(O-H) qui est identique au l'adsorption de IR de produit obtenu à $3450,56\text{ cm}^{-1}$.
- On a deux pics à 2971 cm^{-1} pour le para-tert-butylphénol et un pic à $2872,01\text{ cm}^{-1}$ de produit qui sont assignée à une forte intensité.
- On observe un pic à 1650 cm^{-1} et un pic à 1724 cm^{-1} de para-tert-butylphénol et de produit obtenu successivement qui appartiennent au même domaine [1650-1730] qui représente des figures d'absorption de forte intensité caractérisé la fonction aldéhyde (C=O).
- La présence des pics à 1450 cm^{-1} , 1229 cm^{-1} et 1176 cm^{-1} pour notre référence et 1375 cm^{-1} , 1207 cm^{-1} et 1037 cm^{-1} pour notre spectre du produit obtenu qui représente la même bande d'absorption avec forte intensité présenté les fonctions alcool, acide, ester par une liaison (C-O).

Donc on conclut qu'on a le même produit départ (para-tert-butylphénol).

Par contre on note la présence des nouveaux pics qui sont les suivantes :

- On remarque un pic à $1710,86\text{ cm}^{-1}$ qui représente la bande d'absorption de la fonction acide carboxylique liée par une liaison (C=O).
- L'absorption de cycle aromatique aux alentours de $1485,19\text{ cm}^{-1}$.
- On observe l'apparition des pics $1415,33\text{ cm}^{-1}$ qui caractérise la fonction $C_{\text{tet}}\text{-H}$ avec une forte intensité.
- On note l'apparition des pics $1016,45\text{ cm}^{-1}$ jusqu'à $1253,75\text{ cm}^{-1}$ qui distingue la bande d'absorption de la fonction $C_{\text{tet}} - C_{\text{tet}}$.

D'après notre interprétation et l'apparition des différents pics on dit qu'y a un produit formé et que la réaction s'est produite.

III. Analyse RMN :

La RMN peut jouer un rôle important pour identifier la nature de notre produit, initialement nous avons prévu de faire cette analyse qui aurait pu nous aide beaucoup pour l'interprétation des produits obtenus.

Malheureusement en raison de la charge de travail au niveau du centre (CRAPC) nous n'avons pas pu le réaliser.

IV. Conclusion :

Nous allons noter toutes les modifications des pics au spectre de notre produit par rapport au spectre de notre élément de base qui est le P-ara-tert-butylphénol

Donc, on conclura d'après notre travaillé et notre CCM et IR que les résultats obtenus assurent la possibilité de réaliser des réactions organiques par des méthodes écologiques (chimie verte) moins dangereuses, polluantes et moins couteuses et plus sécurisée.

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Le travail de ce thème s'inscrit dans le cadre de la fusion de la chimie écologique et la catalyse hétérogène en synthétisant des calixarènes via les supports solides (élément fondamentale de la chimie verte).

En premier, nous avons réalisé des réactions de polycondensation d'un phénol sur un aldéhyde par deux méthodes :

- ✓ Méthode classique (chauffage conventionnel) ;
- ✓ Méthode écologique (sous micro-onde) selon le 9^{ème} principe de la chimie verte « utilisation des procédés catalytiques non toxique ou des supports solides ».

L'utilisation des supports solides comme catalyseurs par l'emploi de mode opératoire largement simplifié et amélioré avec l'utilisation des matériaux inorganiques non nocifs, originaux et moins coûteux, C'est la nouvelle méthode de la chimie verte la plus pratique et sécurisé, qui nous a permis une économie :

- ✓ Des réactifs (2 réactifs et 1 catalyseur) ;
- ✓ De temps ;
- ✓ Aucune perte de matières ;
- ✓ Faible consommations d'énergie et une importante de produit récupéré.

A travers nos résultats satisfaisants qui répondent à notre problématique avec un oui affirmatif sont très acceptable dans l'ensemble de la chimie durable qui vise à préserver l'environnement tout en répondant aux besoins de la société en matière de produits chimiques.

Nous souhaitons que cette approche durable sera généralisé à l'échèle industrielle afin d'atteindre l'objectif escompté.