

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
En vue de l'obtention du diplôme
De MASTER en génie des procédés
Option : Génie Chimique

Thème :

**Nouvelles Méthodes de Synthèses Organiques - Synthèse des
Calixarènes**

Soutenu le : 11 /11/2020

Par :

ARAB Amina

Jury de soutenance :

AKSAS.H

M.CA

Président

SEKOUR.B

M.A.A

Examineur

HACHEMI Messaoud

Professeur

Promoteur

BEDAD Nissa

Directrice SAIDAL

Co-promotrice

Année universitaire : 2019 – 2020

Résumé

Résumé

De nos jours plusieurs nouvelles méthodes et synthèses sont apparues dans le but d'améliorer l'industrie et de protéger l'homme et l'environnement tout en aboutissant à des rendements intéressants, parmi ces méthodes la chimie verte qui a pris la vedette en présentant une technique connue par la catalyse hétérogène ou la chimie sur phase solide ; cette méthode consiste à utiliser des supports solides au lieu des solvants organiques toxiques. Dans ma recherche la bentonite était le support solide utilisé dans la réaction de condensation de résorcinol sur un aldéhyde dans le but d'obtention des calixarènes.

Mots clefs : méthodes de la chimie verte, catalyse hétérogène, la chimie sur phase solide, support solide, solvant organique toxique, la bentonite, réaction de condensation, résorcinol, aldéhyde, calixarènes.

Abstract

New methods and syntheses have emerged to protect humans and the environment, while obtaining attractive returns, while the green chemistry method takes center stage by presenting a safe technique known as heterogeneous catalysis or solid phase chemistry; this method consists of using solid supports instead of toxic organic solvents. In my research I used bentonite as a solid support in condensation reaction of resorcinol on an aldehyde in order to obtain calixarenes.

Keywords : green chemistry methods, heterogeneous catalysis, solid phase chemistry, solid support, toxic organic solvent, bentonite, condensation reaction, resorcinol, aldehyde, calixarenes.

الملخص

ظهرت اليوم العديد من الأساليب والتوليفات الجديدة بهدف تحسين الصناعة من أجل حماية الإنسان والبيئة مع تحقيق عوائد مثيرة للاهتمام، ومن بينها طريقة الكيمياء الخضراء التي ظهرت في دائرة الضوء من خلال إدخال تقنية آمنة، المعروف باسم الحفز غير المتجانسة أو كيمياء الطور الصلب؛ تتكون هذه الطريقة من استخدام دعائم صلبة بدلاً من المذيبات العضوية السامة؛ في هذه الحالة، كان البنتونايت هو الدعامة الصلبة المستخدمة في تفاعل تكثيف الريسورسينول على ألدهيد لإعطاء كالكسارين.

الكلمات المفتاحية: طرق الكيمياء الخضراء، التحفيز غير المتجانس، كيمياء الطور الصلب، الدعامة الصلبة، المذيبات العضوية السامة، البنتونايت، تفاعل التكثيف، الريسورسينول، الألدهيد، الكالكسارين .

Remerciements et dédicace

Avant tout je remercier **le Dieu** très cordiaux et très miséricordieux pour tous

الحمد لله

*Ce mémoire est le fruit d'un travail collectif dirigé par **monsieur HACHEMI et madame BEDAD**, que je tiens à les remercier chaleureusement pour toutes explications et informations fournies pour la réussite de mes recherches.*

*Je tiens aussi par ce passage à remercier **monsieur SEKOUR** pour tout ce qui m'a appris durant mon cursus universitaire.*

*Quel remerciement sera-t-il suffisant pour ma famille **maman, papa, Samia, Dounyazed, Ouardia et Ahmed Walid**, je me remercier pour la preuve de volenté et de patience et toutes les forces consacrées pour accomplir ce mémoire.*

*Puis je dédier ce mémoire à mon **Iyade et Mira** dans l'espérance de vous voir un jour brillants.*

*Mes amis : **Aïcha, Khawela, Hadjer, Imane, Célia, Asma, Karima, Tinhinane** et toutes mes connaissances qui m'ont encouragé et supporté par leur respect et amour, votre connaissance est ma réussite.*

*Mes professeurs qui m'ont sculpté durant mon cursus d'étude : **madame Hania, mister SALHI, madame TOUETTE, monsieur BAZIZE, madame Samira.***

*Je dédie aussi ce mémoire à mes chères âmes qui nous ont quitté avant de partager cette joie avec nous reposez en paix (**Adjia, Shrifa, M'hammed**), vous resterez toujours avec nous et dans nos cœurs.*

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : la chimie verte

I.	Introduction :.....	3
II.	Définition de la chimie verte :.....	4
1.	Définition N°01 :.....	4
2.	Définition N°02 :.....	4
3.	Définition N°03 :.....	4
III.	Historique de la chimie verte :.....	4
IV.	Les concepts de base et les douze principes de la chimie verte :.....	6
1.	Les concepts de base de la chimie verte :.....	6
2.	Les douze principes de la chimie verte :.....	7
V.	Quelques outils utiles à la chimie verte :.....	8
1.	Economie d'atome (UA) :.....	8
2.	Facteur E :.....	9
3.	Irradiation micro-onde :.....	11
VI.	Conclusion :.....	12

Chapitre II : la chimie sur phase solide (la catalyse hétérogène)

I.	Introduction :.....	13
II.	Généralités :.....	14
III.	La chimie sur phase solide :.....	15
1.	Le principe de la chimie sur phase solide :.....	15
2.	La sélectivité de support solide :.....	16
3.	Les types de support solide :.....	16
4.	Bentonite :.....	18
4.1.	Définition :.....	18
4.2.	Caractéristiques de la bentonite brute :.....	18
4.3.	L'activation de la bentonite :.....	18
5.	Le dioxyde de silicium :.....	19
6.	Le fluorure de potassium sur alumine (KF/Al ₂ O ₃) :.....	19

Sommaire

IV.	Conclusion :	19
-----	--------------	----

Chapitre III : calixarènes

I.	Introduction :	20
II.	Généralités :	21
1.	Définition des calixarènes :	21
2.	Historique :	21
3.	Nomenclature des calixarènes :	22
4.	Voix d'accès des calixarènes :	22
4.1.	En une seule étape : condensation.....	22
4.1.1.	Synthèse de calixarènes en milieu basique :	22
4.2.	En plusieurs étapes :	24
4.2.1.	La méthode convergente « 3+1 » :	25
4.2.2.	La méthode convergente « 2+2 » :	25
5.	Conformation des calixarènes :	26
III.	Utilisation des calixarènes :	27
V.	Conclusion :	29

Partie pratique :

I.	Synthèse des résorcinarènes :	30
1.	Matériel et produit utilisé :	30
2.	Synthèse conventionnelle des résorcinarènes 8-16 :	30
II.	Méthode de travail :	30
1.	La synthèse réalisée (voix classique) :	30
a.	Préparation des produits :	30
b.	La réaction réaliser :	32
2.	La synthèse réalisée (voix classique) :	34
On a repris le même protocole en changeant le HCl par la bentonite :		34
a.	Préparation de produit :	34
b.	La réaction réaliser :	35
3.	Résultats et discussion :	37

Sommaire

a. Une analyse quantitative : (CCM) :	37
b. Une analyse qualitative : (RMN) :	40
Conclusion générales :.....	41

Liste des figures :

Figure 1 : quelques centres adaptateurs de la chimie verte. ⁽⁶⁾	6
Figure 2 : la chimie verte et ces douze principes.....	8
Figure 3 : réaction d'allylation de phénol (réaction stœchiométrique). ⁽¹⁰⁾	10
Figure 4 : réaction d'allylation de phénol (réaction catalytique). ⁽¹⁰⁾	10
Figure 5 : la Condensation du benzaldéhyde en benzoïne sous micro-onde. ⁽¹¹⁾	11
Figure 6 : la catalyse.....	13
Figure 7 : le principe de la chimie sur phase solide.....	15
Figure 8 : structure 3D des calixarènes. ⁽²⁴⁾	20
Figure 9 : structure de base des calixarènes. ⁽²⁵⁾	21
Figure 10 : origine du terme « calixarène » : analogie entre la structure de tétramère cyclique et le vase grec « calix crater ». ⁽²⁷⁾	22
Figure 11 : mécanisme réactionnel d'addition du formaldéhyde sur un phénol. ⁽²⁸⁾	23
Figure 12 : mécanisme réactionnel de formation des oligomère linéaires. ⁽²⁸⁾	23
Figure 13 : résorcarènes. ⁽²⁸⁾	24
Figure 14 : synthèse convergente de calix[4]arènes «3+1». ⁽²⁵⁾	25
Figure 15 : Synthèse convergente de calix[4]arènes «2+2». ⁽²⁵⁾	25
Figure 16 : les différents Conformation (en solution) des calix[4]arène et calix[6]arène. ⁽²⁹⁾	26
Figure 18 : condensation des résorcinols avec des aldéhydes au milieux acide. ⁽³¹⁾	28

Liste des tableaux

Tableau 1 : Secteur Tonnage annuel et le Facteur E ⁽⁹⁾	9
Tableau 2 : types de supports solides selon leurs natures.....	16
Tableau 3 : types de support solide selon leurs formes.....	17
Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite (ENOF, 1997).....	18
Tableau 5 : Caractéristiques minéralogiques de la bentonite (ENOF,1997).....	18

Abréviations et acronymes

Br	Molécule de Brome
Ca	Molécule de Calcium
CDs	Cyclodextrines
Cl	Molécule du Clore
C60	60 atomes de Carbone
E	Facteur environnemental
ENOF	Entreprise National des Produits miniers non Ferreux
EPA	United State environmental protection agency
EtOH	Ethanol
g	Gramme (Unité du poids)
H	Molécule d'Hydrogène
H ₂ O	Eau
KOH	Hydroxyde de Potassium
M	Masse molaire
Mc	Merocyanines
Mg	Molécule de Magnesium
min	Minute
ml	Millilitre (Unité de volume)
m ²	Mètre carré (Unité de surface)
n	Nombre
Na	Molécule du Sodium
NaCl	Chlorure de Sodium
NaOH	Hydroxyde de Sodium
N°	Numéro

Abréviations et acronymes

O	Molécule d'Oxygène
OH	Fonction Hydroxyle
Pd(OAc) ₂	Acétate de Palladium(II)
pH	Le potentiel hydrogène
PPh ₃	La triphénylphosphine ou triphénylphosphane
R	Radical
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SiO ₂	Dioxyde de Silice
Ti(OiPr) ₄	Isopropoxyde de Titane
UA	Utilisation atomique (économie d'atome)

Introduction générale

Depuis 1990, une nouvelle chimie est apparue, dite chimie verte où chimie fine : une chimie amie de l'homme et de l'environnement. Cela revient au besoin intense de changer les habitudes industrielles, qui reviennent relativement à la dégradation environnementale très remarquable et les accidents citadins très émouvants.

Cette chimie est apparue avec une feuille de route intitulée « les douze principes de la chimie verte » ; parmi ces principes le principe N°9 dit la catalyse (considérée comme le pilier 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.

De nos jours plusieurs chercheurs s'intéressent au monde des polymères utilisés dans les réactions de polycondensation comme vecteur à fin d'avoir des macromolécules principalement sont des calixarènes, ils ont pris l'exclusivité des recherches scientifiques récentes vue leurs vaste domaine d'utilisation.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre sera consacré aux revues générales de la chimie verte, son historique, ses principes et ses concepts de base. Les outils utiles dans la chimie verte seront vus dans ce même chapitre.

Le second chapitre traitera l'utilisation de la chimie sur phase solide (catalyse hétérogène), débutant par les généralités, en suite le principe de la chimie sur phase solide, les types de support solide sélectionné et pour finir des exemples seront proposés.

Le troisième chapitre exposera les généralités des calixarènes, son historique, on verra les techniques d'identifications des calixarènes suivies par leurs utilisations et leur importance environnementale et industrielle.

Le dernier chapitre va englober la synthèse des calixarènes par la voix de la chimie verte autrement dit ce chapitre répondra aux problématiques suivantes :

Existe-t-il des méthodes moins dangereuses, polluantes et moins coûteuses qui permettent la réalisation de la synthèse des réactions de polycondensation phénols sur des formaldéhydes ? Les supports solides peuvent-ils vraiment remplacer les solvants organiques ?

Introduction générale

Ce travail sera clôturé par une conclusion qui reviendra en bref sur tout le travail accompli, en retraçant toutes les étapes suivies dans La perspective d'obtenir des résultats favorables qui reprennent la problématique déjà posée.

I. Introduction :

La chimie est née, à l'époque de Lavoisier grâce au concept d'élément chimique. Elle consiste à connaître quelques notions sur la structure de la matière, c'est-à-dire sur les constituants de l'atome, sur l'électron et sur les paramètres et concepts utilisés en chimie théorique pour interpréter et prévoir les propriétés des molécules ⁽¹⁾.

A ce propos I.M. Lehn 1997(prix Nobel de chimie) a dit : « la chimie est la science de la matière et de ses transformations, et la vie et son expression la plus haute, elle fournit des structures douées des propriétés et élabore les procédés et les synthèses de ces structure [...] » ; la chimie est aussi la science de transfert, nœud de communication entre le simple et le complexe, entre les lois de la physique et les règles de la vie...

La chimie ne repose pas sur des notions théoriques. Principalement dans le domaine de la chimie analytique, pouvoir faire des calculs il est nécessaire de maîtriser la notion de quantité de matière ou nombre de moles. ⁽¹⁾

La réaction chimique se fait entre plusieurs réactifs dont leurs compositions se modifient sous des conditions opératoires précises et des proportions appelées proportion stœchiométriques pour aboutir à des produits.

La plupart des réactions étaient des réactions résultant des déchets très polluants et dangereux sur l'homme et l'environnement.

En 1990 un nouveau concept est apparu appelé « green Chemistry ».

Est-ce un nouveau slogan ou une nécessité ?

Assurément les deux !

II. Définition de la chimie verte :

1. Définition N°01 :

« La chimie du XXI^e siècle devrait être verte, c'est-à-dire respectueuse à notre environnement. »

Green Chemistry P.T. Anastas, T.C. Williamson (eds), ACS, symp. Série 626, ACS, Washington, DC, 1996.

2. Définition N°02 :

« La conception, le développement et l'implantation de procédés et de produits chimiques dans le but de réduire ou d'éliminer les substances dangereuses à la santé humaine ou l'environnement. »

P.T. Anastas et J. Warner « green Chemistry theory and practice », 1998.

3. Définition N°03 :

La deuxième définition a été précisée et améliorée en 2002 par : M. Poliakoff, J.M. Fitzpatrick, T.R. Farren et P.T. Anastas pour aboutir à :

La chimie verte autrement dit chimie durable ou chimie écologique, est un ensemble de principes qui servent à diminuer ou à éliminer les produits toxiques et néfastes pour l'environnement et l'Homme dans la synthèse chimique ; et incite à l'utilisation des produits moins producteurs de déchets dans les synthèses chimiques ; optimiser l'efficacité de l'atome ; conserver l'énergie et accroître l'emploi des ressources renouvelables dans les processus. Ces principes ont été établis comme une feuille de route à suivre ; conter en douze principes pour les chimistes et les laborantins (voir figure 2), sous le prétexte de Concevoir des produits et des procédés de synthèse permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la génération des substances dangereuses. ⁽²⁾

III. Historique de la chimie verte :

Depuis les années soixante, le développement des activités économiques et démographique exponentielles ont engendré plusieurs conséquences à savoir : des atteintes à l'environnement et la surexploitation des systèmes naturels. À la fin des années soixante, Le club de Rome lance l'alarme sur le constat de la dégradation de l'écosystème et crée le slogan « croissance zéro ». ⁽³⁾

Chapitre I : la chimie verte

En 1972, le sommet des nations unies sur l'environnement de Stockholm ou était la notion de développement qui prône un mode de développement intégrant les contraintes environnementales.⁽³⁾

En 1987, madame GRO Harlem Brundtland, président de la commission mondiale sur l'environnement et le développement, 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 ». ⁽³⁾

En 1990, la pollution prevention act était adoptée aux états unis, cet acte a contribué à la création d'un modus operandi (mode opératoire) qui s'occupait de la pollution d'une manière originale et innovante. Cela a poussé les chimistes à accélérer le lancement de la chimie verte. ⁽⁴⁾

En 1998, la chimie verte était introduite par les chimistes américains PAUL ANASTAS et John WARNER appartenant à l'EPA (United state environmental protection agency), cette dernière était donc comme une philosophie chimique qui s'appliquait à la chimie organique, la biochimie, la chimie analytique et même la physico-chimie à travers un livre nommé :

« The green Chemistry: theory and practice ». ⁽⁴⁾

En 2005, le chimiste japonais Ryoji Noyori a identifié trois clés pour favoriser le développement de la chimie verte, je cite :

1. L'utilisation du dioxyde de Carbone à l'état de fluide super critique comme un solvant vert.
2. L'utilisation de peroxyde d'hydrogène aqueux dans les réactions d'oxydation.
3. L'utilisation de l'hydrogène dans les synthèses asymétriques. ⁽⁴⁾

En 2004, le chimiste André Loupy a réalisé une Synthèse organique sous micro-ondes en absence du solvant : Un procédé efficace pour la chimie verte. ⁽⁵⁾

En 2009, plusieurs centres de chimie verte et catalyse sont apparus ⁽⁶⁾ (voir figure N°1) :



Figure 1 : quelques centres adaptateurs de la chimie verte. ⁽⁶⁾

IV. Les concepts de base et les douze principes de la chimie verte :

1. Les concepts de base de la chimie verte :

Principalement il existe quatre concepts de base :

- Limité la production des sous-produits par l'utilisation maximal des matières premières ;
- Utiliser des solvants propres ou des solvants non ou peu toxiques sur l'homme et l'environnement ;
- Utilisation optimale de l'Energie ;
- Des déchets en quantité minimale. ⁽⁷⁾

2. Les douze principes de la chimie verte :

Voici les 12 principes tels qu'ils ont été définis par leurs auteurs : (traduit)

- Prévenir : Envisager des synthèses chimiques non génératrices de déchets à traiter ou à gérer.
- Maximiser l'économie atomique : Ne pas laisser d'atomes de côté lorsqu'on fait une synthèse. Essayons que le produit final contiendra une proportion maximale du produit de départ. Il faudra qu'il n'y ait pratiquement pas d'atome non utilisé.
- Prévoir des synthèses chimiques moins nocives ou potentiellement dangereuses.
- Œuvrer à la création de produits chimiques moins nocifs.
- Utiliser des solvants plus sécuritaires : Eviter l'utilisation de solvants, agents de séparation ou autres produits auxiliaires. Si ces derniers sont nécessaires, utiliser ceux qui sont inoffensifs.
- Favoriser l'efficacité énergétique : Enclencher des réactions chimiques à la température ambiante et pression normale à chaque fois que c'est possible.
- Utiliser des matières premières renouvelables : généralement des produits agricoles ou des déchets émanant d'autres processus. Il faut éviter d'utiliser toute source provenant du pétrole, gaz et charbon.
- Diminuer la génération de produits de dégradation à caractère toxiques.
- Utiliser des catalyseurs : en lieu et place de réactifs stœchiométrique. Minimiser les déchets en utilisant des réactifs catalytiques.
- Concevoir des produits biodégradables : qui ne s'accumuleront pas dans l'environnement par la suite.
- Analyser en temps réel pour prévenir la pollution : Inclure dans la mesure du possible un système de contrôle et de monitoring en temps réel durant les synthèses, afin de minimiser ou éliminer la formation de produits non désirés.
- Pratiquer une chimie plus sécuritaire pour prévenir les accidents : Concevoir des produits chimiques dans leurs formes physiques les plus stables (solide, liquide, ou gaz) afin de minimiser l'éminence d'un accident chimique qui inclura une explosion, une prise de feu ou des émanations toxiques dans l'environnement. ⁽²⁾



Figure 2 : la chimie verte et ces douze principes

V. Quelques outils utiles à la chimie verte :

1. Economie d'atome (UA) :

L'utilisation atomique ou bien économie d'atome, introduite en 1991, par Barry M. Trost de l'université de Stanford (États-Unis), est définie comme le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les produits qui apparaissent dans l'équation stœchiométrique. Si les sous-produits de la réaction ne sont pas tous identifiés, alors la conservation

De la matière permet de remplacer le dénominateur par la somme des masses molaires de tous les réactifs. ⁽⁵⁾

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

2. Facteur E :

Le facteur E, introduit par Roger A. Sheldon de l'université de Delft (Pays-Bas) en 1980, est défini comme le rapport massique déchet/produit désiré, Un procédé sera donc plus efficace, quand son facteur E sera proche de 0. ⁽⁸⁾

$$\text{facteur E} = \frac{\sum_{i=1}^n M(\text{déchets})_i}{M(\text{produit désiré})}$$

De là on peut déduire une relation entre le facteur E et UA :

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

Secteur Tonnage annuel et le Facteur E :

Tableau 1 : Secteur Tonnage annuel et le Facteur E ⁽⁹⁾.

Secteur	Tonnage annuel	Facteur E
Raffinerie	$10^6 - 10^8$	<0.1
Chimie lourde	$10^4 - 10^6$	1 – 5
Chimie fine	$10^2 - 10^4$	5 – 50
Pharmaceutique	$10 - 10^3$	25 – 100

On constate que le facteur E augmente avec la complexité des produits synthétisés. L'optimisation des procédés des secteurs en vue de réduire le facteur E est profitable dans tous les domaines de l'industrie chimique. ⁽⁹⁾

Application : réaction stœchiométrique / réaction catalytique :

L'allylation du phénol par la synthèse de Williamson est un autre exemple de réaction stœchiométrique qui peut être remplacée par un processus catalytique plus efficace. Un mode opératoire permettant la comparaison des deux réactions a fait l'objet d'une publication ;⁽¹⁰⁾

La réaction stichométrique :

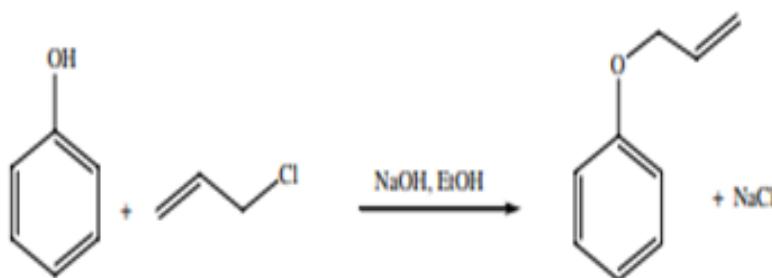


Figure 3 : réaction d'allylation de phénol (réaction stœchiométrique).⁽¹⁰⁾

E= 0.75

UA=64%

La réaction catalytique :

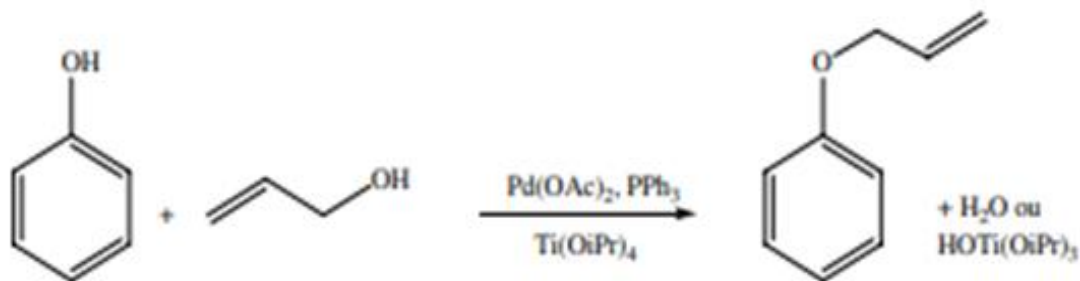


Figure 4 : réaction d'allylation de phénol (réaction catalytique).⁽¹⁰⁾

E= 0.13

UA=88%

NB : ces calculs sont faits en supposant que le rendement est de 100 %.

Conclusion : la notion traditionnelle de rendement ne suffit plus pour évaluer l'efficacité des procédés chimiques. L'utilisation atomique et le facteur E permettent une meilleure évaluation de l'efficacité des procédés et attribuent au développement de nouvelles stratégies de synthèse en remplaçant les réactions stœchiométriques par des réactions catalytiques plus efficaces (si elles existent).⁽⁹⁾

3. Irradiation micro-onde :

La chimie sous micro-onde est une technique de plus en plus utilisée, à la fois simple à mettre en œuvre, rapide et sélective, elle présente de nombreux avantages tout en exigeant la prise de certaines précautions ; ⁽¹¹⁾

Application : la Condensation du benzaldéhyde en benzoïne :

Cette synthèse de la benzoïne à partir du benzaldéhyde, catalysée par la thiamine, sous micro-onde en présence de solvant. Cette synthèse, catalysée par les ions cyanures découverte par Ronald Breslow dans les années 1950. Le problème rencontré dans cette réaction biomimétique, est que la thiamine est thermo dégradable, l'activité de la thiamine est due au fait qu'elle subit en milieu basique une déprotonation de son cycle thiazolique : C'est cette base, analogue structural de l'ion cyanure, qui va catalyser la réaction en l'amorçant par une addition nucléophile sur le carbone de la liaison carbonyle du benzaldéhyde. ⁽¹¹⁾

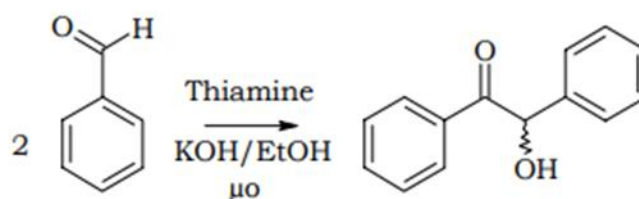


Figure 5 : la Condensation du benzaldéhyde en benzoïne sous micro-onde. ⁽¹¹⁾

VI. Conclusion :

La chimie verte est un concept qui peut être appliqué dans toutes les industries, ce qui a fait une naissance d'une chimie industrielle respectueuse à l'Homme et à son environnement tout en présentant des nouvelles méthodes et technologies très prometteuses.

La chimie verte par rapport à la chimie organique elle présente des :

- Synthèses optimiser ;
- Moins d'étapes dans les synthèses chimiques ;
- Moins de réactifs utilisés ;
- Moins de déchets et de traitement de déchets à effectuer ;
- Moins couteuse en termes d'énergie ;
- Elle aide l'exploitation des énergies renouvelables ;
- Elle fournit des procédés plus écologiques et plus sécurisés.

I. Introduction :

La catalyse représente la tendance de recherche actuellement ; en 2001, 2005, 2007, 2010 le prix de Nobel de la chimie était dédié au domaine de la catalyse. La chimie durable et la catalyse contribuent à ouvrir des nouveaux horizons de la chimie⁽¹²⁾ ; cette dernière est une approche utilisée pour rendre les transformations chimiques plus efficaces, moins énergivores et permet de réduire la quantité de déchets par rapport aux transformations stœchiométriques, de ce fait la catalyse est un pilier de la chimie verte. (Voir figure N°7)⁽¹³⁾

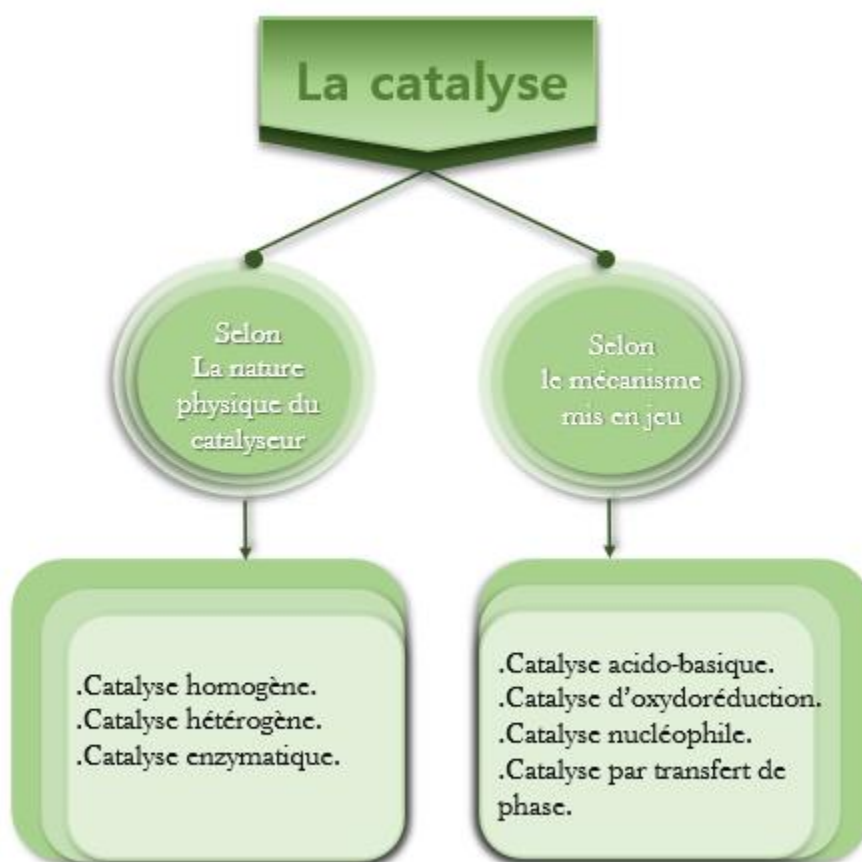


Figure 6 : la catalyse

II. Généralités :

1. Définition de la catalyse :

En chimie, la catalyse se répercute à l'accélération ou la réorientation de la cinétique de réaction au moyen d'un catalyseur, dans certains cas à la sélectivité pour diriger la réaction dans un sens privilégié. ⁽¹⁴⁾

2. Types de la catalyse :

Il existe plusieurs types de la catalyse :

2.1. Selon la nature physique du catalyseur :

- a. **Catalyse homogène** : souvent liquide, c'est le cas où le catalyseur et les réactifs forment une seule phase. ⁽¹⁵⁾
- b. **Catalyse hétérogène** : dite aussi la catalyse de contact, le catalyseur mise en jeu dans cette catalyse est en phase solide, et qui représente ainsi une phase distincte du milieu réactionnel liquide, gazeux ou bien mixte. ⁽¹⁵⁾
- c. **Catalyse enzymatique** : si le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une protéine, plusieurs caractéristiques de la catalyse enzymatique sont les mêmes que la catalyse homogène. ⁽¹⁵⁾

2.2. Selon le mécanisme mise en jeu :

- ✓ Catalyse acido-basique (générale ou spécifique) ;
- ✓ Catalyse d'oxydoréduction ;
- ✓ Catalyse nucléophile ;
- ✓ Catalyse par transfert de phase. ⁽¹⁵⁾

3. Définition de catalyseur :

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique et que l'on retrouve non transformée chimiquement en fin de réaction. Il participe dans la réaction mais il ne fait partie ni de réactif ni de produits finis et il ne figure pas donc dans l'équation de bilan de la réaction. ⁽¹⁵⁾

III. La chimie sur phase solide :

1. Le principe de la chimie sur phase solide :

La chimie sur phase solide est une question de surface, car le catalyseur agit par sa surface et non pas par sa masse cette surface est représentée comme la surface externe du solide additionné à la surface interne du catalyseur poreux, la surface spécifique des catalyseurs peut varier de quelque m^2/g à plusieurs centaines de m^2/g .⁽¹⁶⁾

Ce processus repose sur les étapes suivantes (voir figure N°8) :

- La diffusion des réactifs présente dans le milieu réactionnel vers la surface de Catalyseur ;
- L'adsorption des réactifs présente dans le milieu réactionnel par le support solide ;
- Les réactifs adsorbés commencent à réagir en surface de support solide ;
- La désorption des produits de la réaction sous leurs formes stables dans le milieu Réactionnel ;
- La diffusion des produits depuis la surface de catalyseur vers le milieu réactionnel.⁽¹⁶⁾

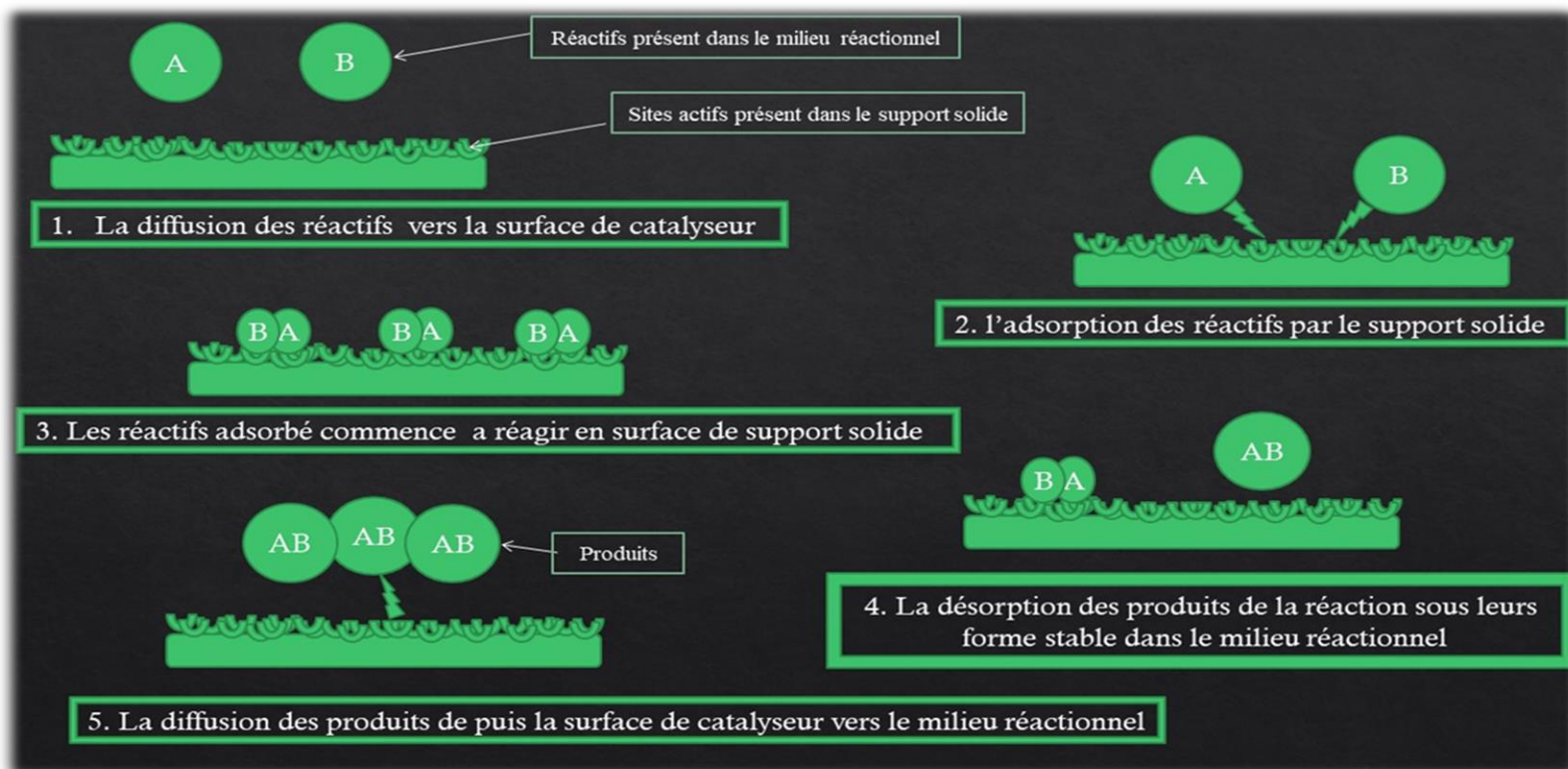


Figure 7 : le principe de la chimie sur phase solide.

2. La sélectivité de support solide :

Le choix du support est principalement basé sur ses propriétés physico-chimiques notamment sa surface spécifique ou sa nature acido-basique selon le pouvoir catalytique exigé pour la réaction ces derniers doivent être donc non toxique et recyclable ; ils mènent à des renforcements remarquables en termes de réactivité, de coût, de facilité de mise en œuvre. ⁽¹⁷⁾

Parmi les supports solides les plus utilisés : les alumines, les gels de silice, les argiles, les zéolites ; on constate que les argiles sont singulièrement les plus intéressantes car elles nous écartent des acides minéraux forts, purs ou en solution dans la mesure où ce sont de remarquables acides solides recyclables dans des conditions de milieu sec.

Les cations inclus dans les structures inter lamellaires des argiles sont interchangeables. ⁽¹⁷⁾

3. Les types de support solide :

→ Deux formes de supports solides selon leurs natures :

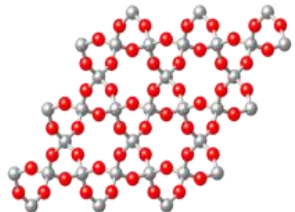
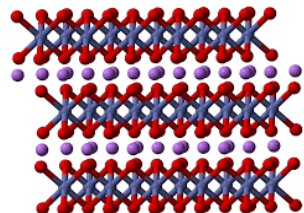
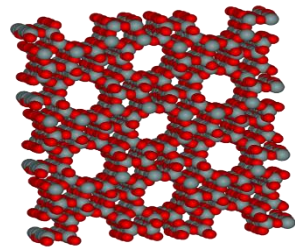
Tableau 2 : types de supports solides selon leurs natures

Types de supports solides	Définitions	Exemple
Acide	Peut-être une résine échangeuse d'ions acide qui contribue dans les réactions comme un acide non toxique et récupérable. ⁽¹⁸⁾	Bentonite 
Base	Peut-être une résine échangeuse d'ions basique qui contribue dans les réactions comme une base non toxique et récupérable. ⁽¹⁸⁾	Le fluorure de potassium sur alumine (KF/Al ₂ O ₃) 

Chapitre II : la chimie sur phase solide (la catalyse hétérogène)

→ Trois types des supports solides selon leurs formes résumées dans le tableau suivant :

Tableau 3 : types de support solide selon leurs formes.

Types de support solide	Définition	Exemple
Solide amorphe 	Sont des matières composées des ports réparties d'une manière hasardeuse et qui sont plus au moins imperméable ce qui permet d'avoir une réaction sur leur surface ⁽¹⁸⁾	Dioxyde de silice (SiO_2) autrement dit silice 
Solide lamellaire 	Sont caractérisées, en général, par la présence de feuillets structuraux « moléculaires ». Le phénomène de syntaxe se produit entre polymorphes ou entre substances de compositions chimiques différentes, ayant des affinités structurales. ⁽¹⁸⁾	L'argile : 
Solides microporeux 	Leur structure comprend un étage régulier de canaux dans lesquels des molécules des Dimensions appropriées peuvent s'insérer la taille des pores et leurs tortuosités Peuvent être légèrement modifiées permettant le tamisage souhaité des molécules de réactifs Ou de produits. ⁽¹⁸⁾	La zéolithe, ou zéolite : 

4. Bentonite :

4.1.Définition :

La bentonite est une argile aussi connue sous le terme de terre à foulon ; cette dernière est une terre de couleur blanchâtre. Son nom vient de la ville où elle a été découverte, la ville de Fort Benton, aux Etats-Unis. Cette dernière est utilisée comme un support solide acide connue par ces caractéristiques minérales et physique-chimiques. ⁽¹⁹⁾

4.2.Caractéristiques de la bentonite brute :

Les caractéristiques déterminées par le laboratoire des analyses de la bentonite de l'unité (ENOF) de Mostaganem. ⁽²⁰⁾

Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite (ENOF, 1997)

Surface spécifique (m ² /g)	PH	Cations échangeables (meq/100g)			Na/Ca
65	9.0	Ca	Mg	Na	0.58
		43,6	4,8	25,2	

Tableau 5 : Caractéristiques minéralogiques de la bentonite (ENOF,1997)

Identification des minéraux			
Montmorillonite	Quartz	Feldspaths	Biotites
45 à 60 %	15 à 20 %	3 à 5 %	8 à 10 %

4.3.L'activation de la bentonite :

Dans un réacteur de 500cm³, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur (barreau magnétique) et d'un thermomètre, on introduit la bentonite sèche, puis la solution d'acide sulfurique. Le mélange est chauffé jusqu'à environ 100°C, température est maintenue constante durant tout le processus d'activation au moyen d'un bain- marie. ⁽²⁰⁾

Chapitre II : la chimie sur phase solide (la catalyse hétérogène)

L'attaque est en outre maintenue sous agitation constante. Le temps de contact est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 100 °C. ⁽²⁰⁾

La bentonite activée est par la suite filtrée, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide. Le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus la réaction des sulfates avec le chlorure de baryum. ⁽²⁰⁾

La bentonite, débarrassée des ions sulfates est alors séchée à 105 à 110 °C, puis broyée et tamisée. ⁽²⁰⁾

5. Le dioxyde de silicium :

Il s'agit d'un solide incolore présent en abondance dans le milieu naturel et chez divers êtres vivants. Il existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes, et combiné chimiquement avec d'autres oxydes dans les silicates, qui sont les principaux constituants de l'écorce terrestre et du manteau terrestre. Libre ou combiné, il représente 60,6 % de la masse de la croûte continentale ; Le dioxyde de silicium est un oxyde acide ce qui lui donne le privilège d'être utilisé comme un support solide acide dans les réactions catalytique. ⁽²¹⁾

6. Le fluorure de potassium sur alumine (KF/Al₂O₃) :

Il est un agent chimique constitué de fluorure de potassium et d'oxyde d'aluminium. C'est une base qui est utilisée en synthèse organique. Il a été initialement introduit en 1979 par Ando et al. Pour induire des réactions d'alkylation. ⁽²²⁾

IV. Conclusion :

L'utilisation de la catalyse dans la chimie verte est un pas très important, écologique, économique et durable surtout ce qui concerne la catalyse hétérogène qui représente actuellement la meilleure alternative des acides et des bases toxiques voir nocifs dans les synthèses organiques à titre d'exemple : l'utilisation de la bentonite dans les réactions de polycondensation une technique qui permet de gagner du temps et une bonne quantité de produit moins onéreux.

I. Introduction :

La chimie organique est peuplée par des millions de composés répartis entre des centaines de familles. Certaines de ces familles ont attiré l'attention des chimistes depuis des décennies. Beaucoup d'entre eux ont été découverts récemment et qui ne sont pas établis à l'échelle chimique.

Parmi ces derniers, la famille de composés nommée les calixarènes qui existaient y'a plus de 50 ans mais qui n'était introduite par les chimistes qu'au cours des dernières années.⁽²³⁾

Les calixarènes sont des métas cyclophanes (voir figure N°9) dérivés de la condensation du phénol sur formaldéhyde dans différents milieux, bien qu'ils soient connus depuis longtemps mais ce n'est qu'à la fin des années soixante-dix que leurs structures ont été établies en solutions à l'état solide.⁽²³⁾

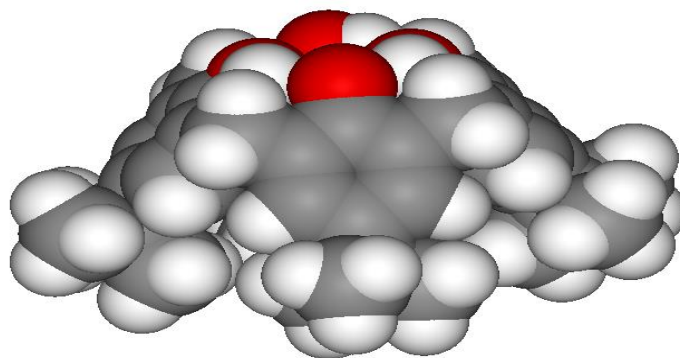


Figure 8 : structure 3D des calixarènes. ⁽²⁴⁾

II. Généralités :

1. Définition des calixarènes :

Les calixarènes sont des composés macrocycliques, constitués de n unités phénoliques reliées entre elles par des ponts méthyléniques ou sulfuriques situés en position ortho par rapport au groupement hydroxyle. Ils sont obtenus par une réaction de condensation d'un phénol para substitué et un formaldéhyde ; Ainsi on définit une partie haute, une partie basse et une cavité comme la figure N°10 le montre. ⁽²⁵⁾

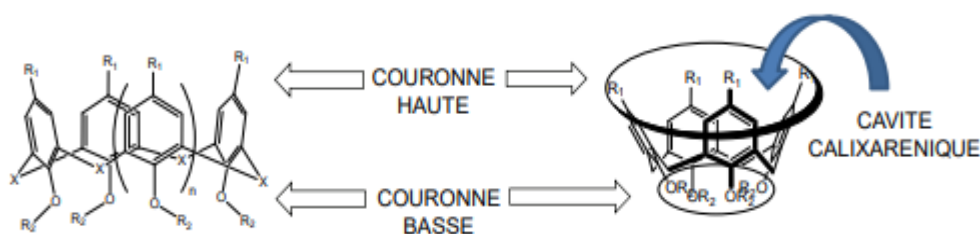


Figure 9 : structure de base des calixarènes. ⁽²⁵⁾

2. Historique :

En 1872, Adolph Von Baeyer décrit pour la première fois, la synthèse d'une résine phénolique issue de la condensation d'un phénol sur le formaldéhyde en milieu acide fort. Mais, la purification et la caractérisation n'ont pu se faire qu'une trentaine d'années plus tard par Léo Baekeland, qui met au point la Bakélite.

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

En 1944, Zinke et Ziegler 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.

La description véritablement détaillée de cette chimie n'est faite que dans les années 80 avec C. D. Gutsche, il montre que la condensation du formaldéhyde avec un p-alkyl phénol conduit à des oligomères cycliques de différentes tailles, avec l'isolement d'un tétramère, hexamère et d'un octamère cyclique.

Ainsi le terme calixarène est introduit pour la première fois par Gutsche (1978), pour désigner le tétramère cyclique précédemment décrit par Zinke et Ziegler. ⁽²⁶⁾

3. Nomenclature des calixarènes :

En 1975, David Gutsche a introduit le terme « calixarènes » pour le tétramère cyclique par similitude avec la forme d'un vase grec connu sous le nom Calice ; de ce fait un macrocycle composé de quatre unités phénoliques est nommé calix[4]arène d'où le préfix "calix" provient du grec et signifie calice et le suffixe "arène" indique la présence des noyaux aromatiques et le nombre des phénols est entre crochet (voir figure N°11).⁽²⁷⁾

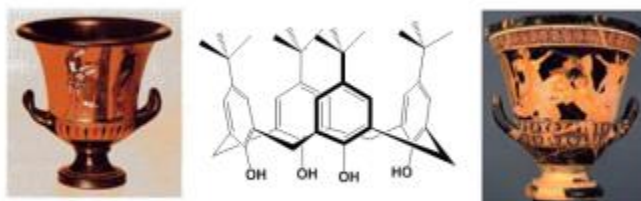


Figure 10 : origine du terme « calixarène » : analogie entre la structure de tétramère cyclique et le vase grec « calix crater ».⁽²⁷⁾

4. Voix d'accès des calixarènes :

Les voix d'accès des calixarènes se résument en deux :

4.1.En une seule étape : condensation

La synthèse des calixarènes est basée sur la condensation d'un phénol avec du formaldéhyde dans un milieu acide ou basique.⁽²⁸⁾

4.1.1. Synthèse de calixarènes en milieu basique :

Historiquement, cette synthèse fut la première par Zinke qui a utilisé la soude comme base pour catalyser la réaction de formation des calixarènes ; par la suite cette synthèse a été améliorée grâce à Gutsche et ses collaborateurs où une étude systématique de l'influence des conditions expérimentales a été réalisée.

Cette méthode consiste à condenser de phénol, la base et le formaldéhyde dans un solvant à haut point d'ébullition, en général le xylène selon un mécanisme général qui peut être décomposé en plusieurs parties.⁽²⁸⁾

Chapitre III : les calixarènes

Le phénol est tout d'abord déprotoné par la base pour former un anion phénoxyde. La position ortho est activée, ensuite elle est attaquée par une molécule de formaldéhyde pour arriver après à une réaromatisation du noyau phénolique à un ortho-hydroxy méthylphénol avec régénération de la base. ⁽²⁸⁾

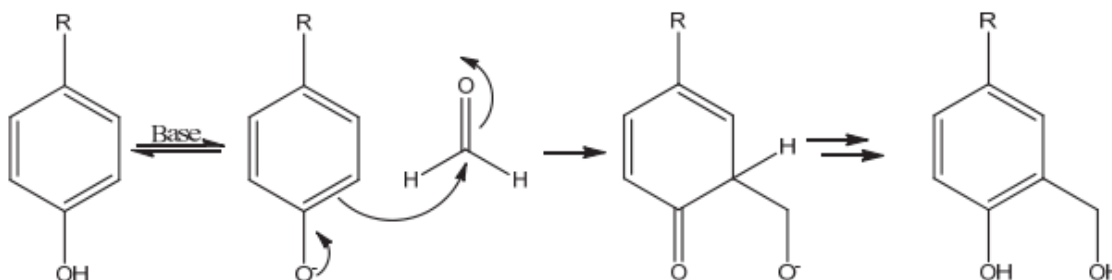


Figure 11 : mécanisme réactionnel d'addition du formaldéhyde sur un phénol. ⁽²⁸⁾

Ce premier intermédiaire réagit à nouveau avec la base pour former après une déshydratation un nouveau composé type o-quinométhide, particulièrement réactif vis-à-vis d'une autre molécule de phénolate (réaction de Michael), conduisant à un dimère du phénol. Cette séquence est ensuite répétée pour obtenir des oligomères linéaires. ⁽²⁸⁾

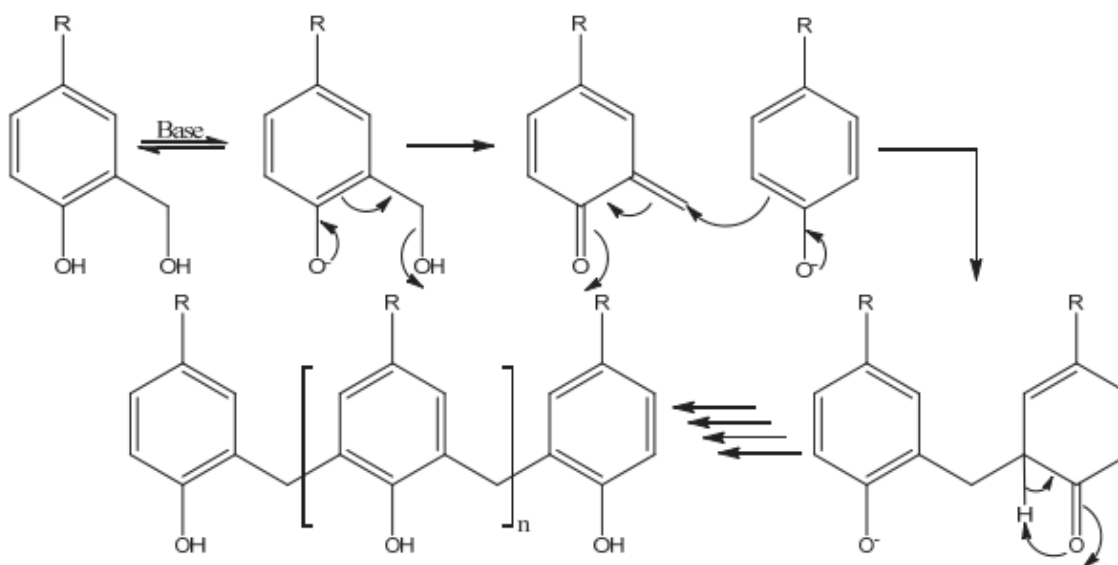


Figure 12 : mécanisme réactionnel de formation des oligomère linéaires. ⁽²⁸⁾

Chapitre III : les calixarènes

Ces oligomères linéaires sont alors cyclisés grâce à un effet Template du cation alcalin (associé à des effets de liaison hydrogène intramoléculaires) pour conduire aux différentes tailles de calixarènes. ⁽²⁸⁾

4.1.2. Synthèse de calixarènes en milieu acide :

La plupart des descriptions de la synthèse des calixarènes et ces dérivés comme le résorcarène (voir figure N°14) en milieux basique utilise les acides de Bronsted par contre la plupart des méthodes utilisent des acides de Lewis pour catalyser la formation des calixarènes. ⁽²⁸⁾

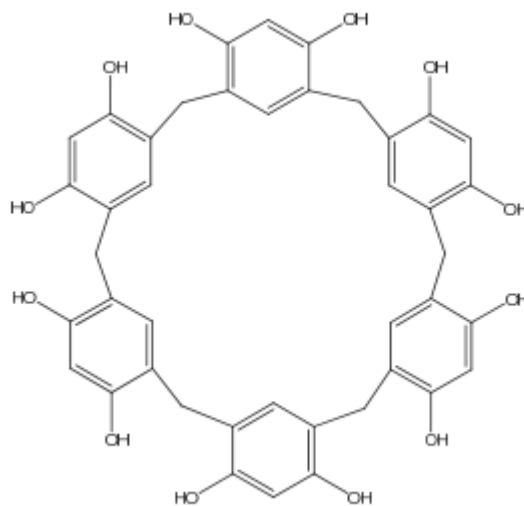


Figure 13 : résorcarènes. (28)

En effet, l'utilisation d'acide de Bronsted pour catalyser la réaction de formation du calixarène entraîne un mélange complexe des différentes tailles de cycles (de 4 à 20 motifs). ⁽²⁸⁾

Wolff et al ont été les premiers à utiliser le chlorure de titane pour catalyser la formation du calix[4]arène, ces travaux ont été repris par Bew et son groupe, qui ont démontré que l'utilisation de tétrachlorure d'étain pouvait permettre la synthèse de calix[8] et [9]arène en série. ⁽²⁸⁾

Or que les synthèses en milieu acide ont surtout été utilisées pour obtenir les calixarènes de taille supérieure à 8 unités phénoliques. ⁽²⁸⁾

4.2. En plusieurs étapes :

Toutefois, elles permettent l'accès à des calixarènes de toutes tailles et un meilleur contrôle sur la substitution en para des groupements du cyclomère à former. En 1956, Hayes et Hunter ont développé une méthode séquentielle procédant par additions successives de nouvelles unités sur des chaînes linéaires. ⁽²⁵⁾

D'autres techniques ont également été développées tel que la méthode convergente.

4.2.1. La méthode convergente « 3+1 » :

Consiste à fonctionnaliser un phénol en bis-o-hydroxy méthylphénol, le condenser sur d'autres unités phénoliques en un trimère. La réaction se termine par une cyclisation, qui est due à l'ajout d'un bis-ohalométhyl-phénol, ce qui permet d'obtenir un calixarène porteur de plusieurs groupements différents en para (voir figure N°15). ⁽²⁵⁾

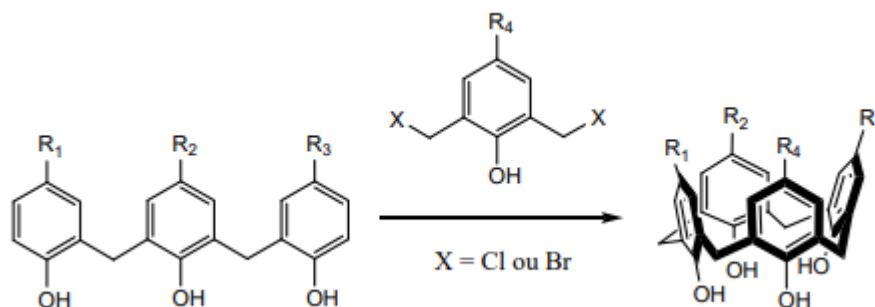


Figure 14 : synthèse convergente de calix[4]arènes «3+1». ⁽²⁵⁾

4.2.2. La méthode convergente « 2+2 » :

C'est la condensation de deux dérivés bis-phénoliques, l'un des deux étant activé sous la forme bis-o-ohalogénométhyle. (Voir figure N°16) ⁽²⁵⁾

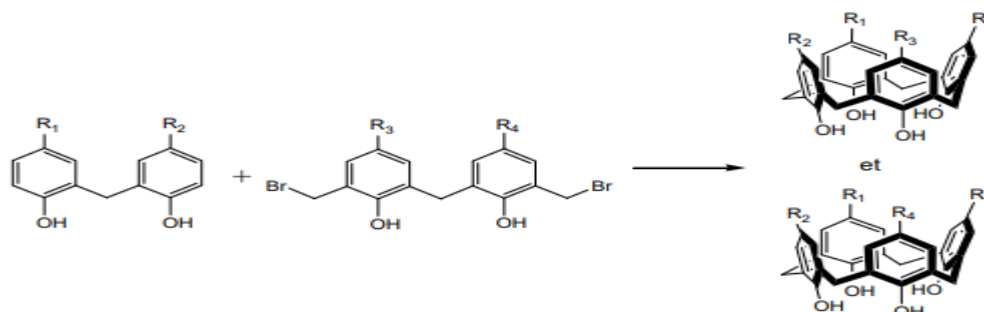


Figure 15 : Synthèse convergente de calix[4]arènes «2+2». ⁽²⁵⁾

5. Conformation des calixarènes :

Les calixarènes sont tous des molécules potentiellement flexibles, ils ont la possibilité de rotations autour des liaisons C-C simples reliant deux motifs aromatiques adjacents. Toutefois, cette flexibilité conformationnelle est très variable en solution, en fonction de la taille du macrocycle calixarène étudié, du type de fonctionnalisation éventuellement introduite. Ces questions conformationnelles sont essentielles dans la chimie des calixarènes, En effet, la plupart des utilisations sont directement liées à la structure tridimensionnelle des calixarènes. Chaque taille de cycle possède un comportement conformationnel propre. Peuvent être différenciées en RMN du proton de par la multiplicité des hydrogènes des ponts méthylènes et/ou par les déplacements chimiques des phénols. Ainsi, aux différents signaux des ponts méthyléniques. ⁽²⁶⁾

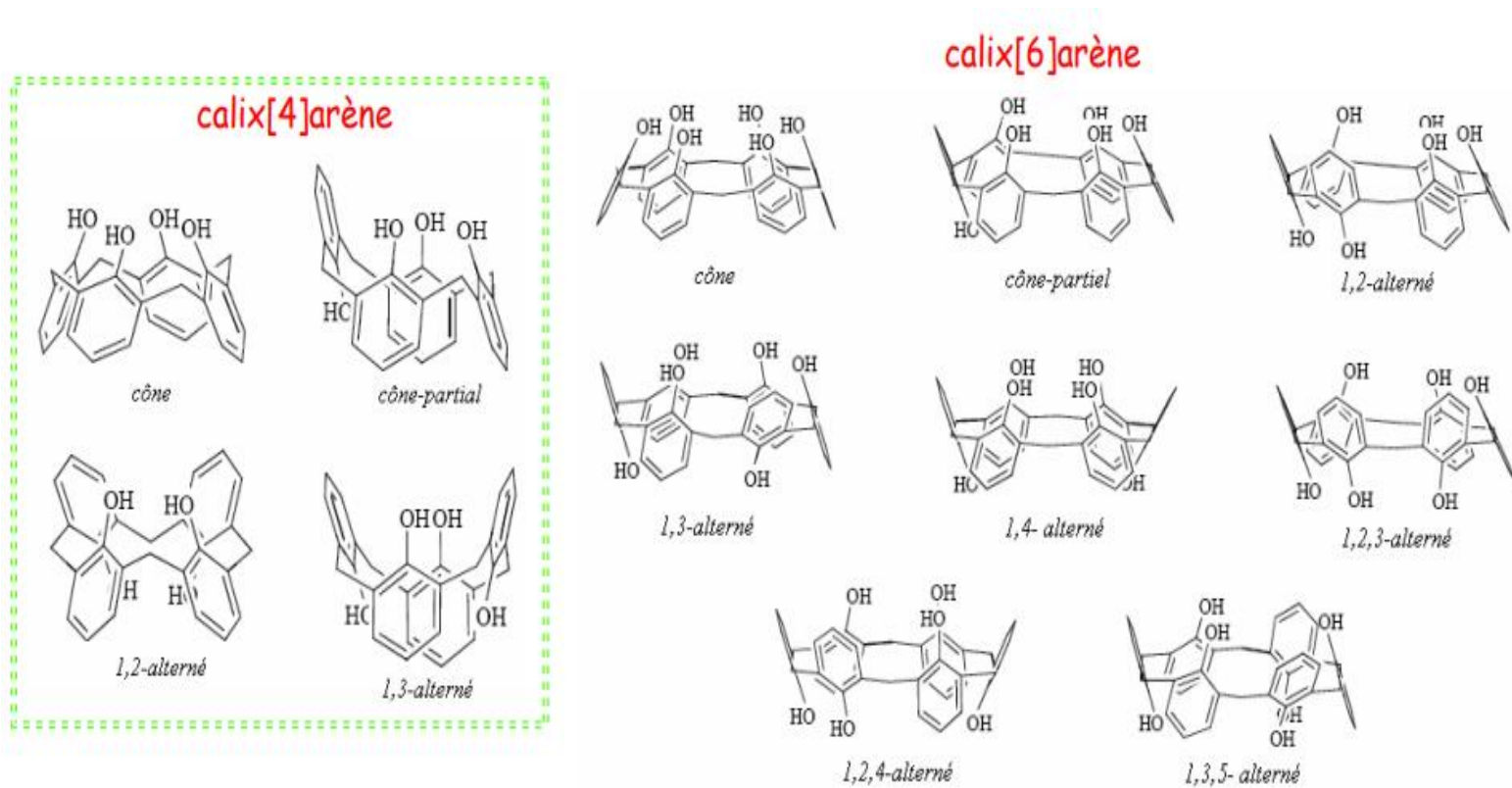


Figure 16 : les différents Conformation (en solution) des calix[4]arène et calix[6]arène. ⁽²⁹⁾

III. Utilisation des calixarènes :

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

→ Application biologique :

- Activité thérapeutique : Leurs activités thérapeutiques sont liées principalement au substituant greffé "upper-rim" et "lower-rim », ce qui conduit à leurs utilisations comme des antiviraux, antitumoraux, anti-angiogéniques, antifongiques, antituberculeux, antibactériens, canaux ioniques et transporteurs transmembranaires. Cela revient à la toxicité très faible des calixarènes.
- Vectorisation : Possibilité de vectorisation des différentes molécules soit des Calixarènes seules ou Associer avec des cyclodextrines tels que : Produits naturels (terpènes, stéroïdes), Porphyrines (en association avec CDs), Hormones (testostérone, progestérone, œstradiol), C60 fullerène (inhibiteur des enzymes), Merocyanines (Mc1 et Mc2), Cytochrome c (hème-protéine cationique), Niclosamide (antiparasitaire antihelminthique), Nifédipine (inhibiteur calcique - antihypertenseur) et Furosémide (diurétique) ;

→ Application environnementale :

- Retraitement des déchets nucléaires
 - Décontamination des eaux des ions radioactifs, lanthanides ou actinides ;
- Transporter des ions à travers des membranes liquides : cela revient à leur Propriétés complexantes vis-à-vis les ions ;
- Filtres moléculaires pour la reconnaissance membranaires ;
- Modèles pour la formation d'assemblages supramoléculaires ;
- Chromatographie ;
- Catalyseurs : Dans l'industrie chimique les 2/3 des grands intermédiaires nécessitent l'utilisation de catalyseur métallique de ce fait la catalyse par complexes de métaux de transition est utilisée dans 15% des procédés ce qui conduit au besoin de catalyseurs plus efficaces et plus économiques.

Déjà connu en quelques applications :

- Hydroformylations des oléfines ;
 - Des réactions d'oligomérisation et de polymérisation ;
 - Des réactions d'hydrogénation ;
 - L'oxydation des oléfines ;
 - La formation de liaisons carbone-carbone ;
- Matériau hybride : généralement utiliser des calixarène-silice soit en Adsorption
Sur un matériau soit en Encapsulation soit Greffage covalent sur un matériau. ⁽³⁰⁾ ⁽³¹⁾

IV. Cas particuliers des calixarènes : les résorcinarènes :

Un résorcinarène (également resorcarène ou calix [4] résorcinarène) est un macrocycle, ou un oligomère cyclique, basé sur la condensation du résorcinol et un aldéhyde ; ils sont un type de calixarènes.

Résorcinarènes peut être caractérisée par une large jante supérieure et une jante inférieure étroite la jante supérieure comprend huit groupes hydroxyles qui peuvent participer aux interactions de liaison de l'hydrogène. Selon le matériau de départ de l'aldéhyde, la jante inférieure comprend quatre groupes annexes, habituellement choisis pour donner une solubilité optimale. La nomenclature résorcine[n]arène est analogue à celle de calix[n]arène, dans laquelle 'n' représente le nombre d'unités répétitives dans l'anneau.

Le macrocycle de résorcinarène est typiquement préparé par condensation du résorcinol et un aldéhyde dans la solution concentrée d'acide comme la figure N°18 le montre. La recristallisation donne typiquement l'isomère désiré dans la forme assez pure. Toutefois, pour certains aldéhydes. ⁽³²⁾

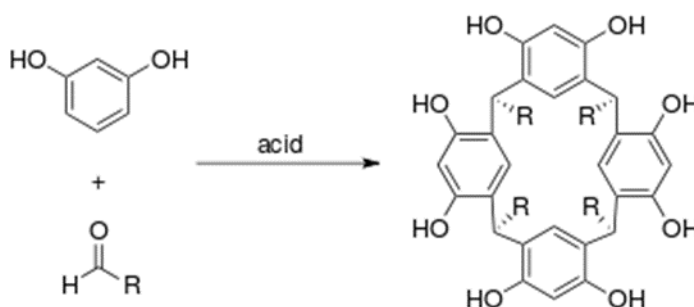


Figure 17 : condensation des résorcinols avec des aldéhydes au milieu acide. ⁽³¹⁾

V. Conclusion :

La modification chimique des calixarènes a donné lieu à une panoplie de structures qui ont trouvées leur application dans divers domaines. La plupart de ces applications sont basées sur leurs propriétés complexantes ou extractantes ce qui a occasionné la synthèse de plusieurs détecteurs chimiques pour l'extraction des cations, des anions des molécules neutres et même des produits radioactifs, de développer des nouvelles phases stationnaires à base de calixarène et créer des transporteurs membranaires. Vue leur faible toxicité, les calixarène ont trouvés leur application dans le domaine biologique en tant qu'agents anticancéreux et des nouveaux systèmes de délivrance médicamenteux. La chimie des calixarène a donné lieu à un grand nombre de brevets qui traduit leur utilité potentielle.

Partie pratique : synthèse des calixarènes

Dans le but d'améliorer les synthèses de polycondensation d'obtention des calixarènes toutes en appliquant le principes N°9 de la chimie verte, deux réactions de condensation d'un résorcinol sur un aldéhyde au milieu acide sera réalisé dans la partie suivante : une par voie classique et l'autre par voie de la chimie verte pour avoir la possibilité de faire une comparaison entre les deux voies et arriver à faire une bonne analyse des résultats.

I. Synthèse des résorcinarènes :

1. Matériels et produits utilisés :

Matériels :	Produits :
Une Haute ; Une balance ; Une micro pipette ; Des béchers ; Un ballon en verre ; Un support ballon ; Bain marie chaud ; Reflux ; L'étuve ; Un mortier ; Un réceptions en verre ; Un entonnoir ; Papier filtre ; Bain de glace ; Tube à essai ; Verre de montre ; barreau magnétique ; chauffage magnétique.	Résorcinol ; forme Aldéhyde ; Ethanol ; Acide chloridrique ; Eau ; bentonite ; acide sulfurique ;

2. Synthèse conventionnelle des résorcinarènes 8-16 :

Les calix[4]résorcinarènes 8-16 sont synthétisés par la procédure suivante : un mélange équimolaire de résorcinol et d'aldéhyde est porté au reflux dans une solution de 25 ml d'éthanol 95% et 7ml HCl concentré à 75°C pendant 10 heures puis le mélange réactionnel est versé dans un bain de glace. Le précipité formé est filtré puis lavé plusieurs fois à l'eau pour éliminer les traces d'acide. Le produit obtenu est séché dans l'étuve à 70°C.⁽³¹⁾

II. Méthode de travail :

1. La synthèse réalisée (voix classique) :

a. Préparation des produits :

- Résorcinol :



Partie pratique : synthèse des calixarènes

✚ Calcule de la masse :

$M_{\text{résorcinol}} = 110,11 \text{ g/mol}$,

$n = 2 \text{ mol}$ (était choisie par nous)

$$n = \frac{m}{M} \longrightarrow m = n \times M$$

AN :

$$m = n \times M = 2 \times 110,11$$

$$m = 220,11 \text{ g}$$

On divise par 100 : $m_{\text{résorcinol}} = 2,2011 \text{ g}$

✚ Déshumidification de résorcinol :

Le résorcinol est versé dans un récipient en verre et il est mis dans l'étuve pendant 30 min, afin d'assurer sa déshumidification.

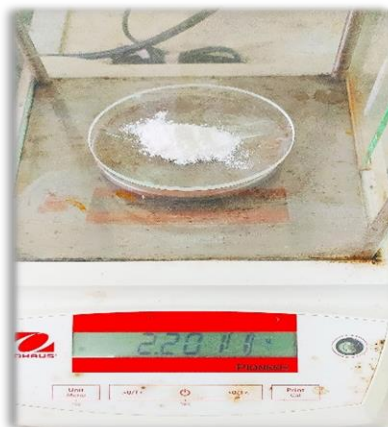


✚ La peser de résorcinol :

Après déshumidification de résorcinol, il est broyé à l'aide d'un mortier pour faciliter sa pesée ;



Qui est faite à l'aide d'une balance et un verre de montre.



Partie pratique : synthèse des calixarènes

➤ Le formaldéhyde :

+ Calcule de la masse :

$M_{\text{formaldéhyde}} = 30,031 \text{ g/mol}$,

$n = 2 \text{ mol}$ (était choisie par nous)

$$n = \frac{m}{M}$$

$$m = n \times M$$

AN :

$$m = n \times M = 2 \times 30,031$$

$$m = 60,062 \text{ g}$$

+ Calcule de volume :

$d_{\text{Formaldéhyde}} = 1,09 \text{ g/mol}$

1 mole $\longrightarrow$ 1,09 g/ mol

V ml $\longrightarrow$ 60,062

$$V = 55,102 \text{ ml}$$



On divise tous par 100 : $V_{\text{Formaldéhyde}} = 0,552 \text{ ml}$

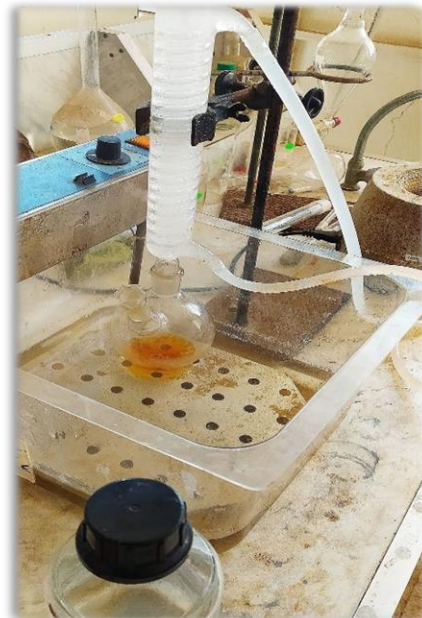
b. La réaction réaliser :

Un mélange équimolaire de résorcinol et d'aldéhyde (2 mol) est porté au reflux dans une solution de 25 ml d'éthanol 96% et 7ml HCl concentré 37% à 75°C pendant 7 heures.



Après quelques

Heurs de
chauffage

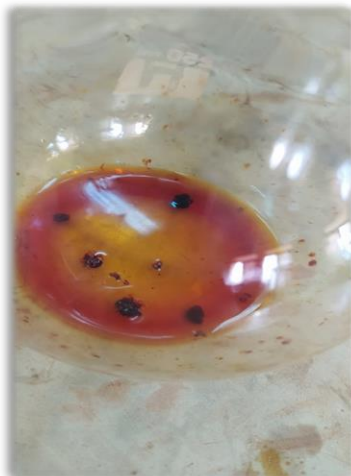


Partie pratique : synthèse des calixarènes

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



Puis le mélange refroidit est porté pendant 24H à -2°C au congélateur là on obtient un précipité mou :



Pour récupérer le précipité on passe à la filtration :



Partie pratique : synthèse des calixarènes

Le précipiter récupéré est dissous dans le méthanol :



2. La synthèse réalisée (voix classique) :

On a repris le même protocole en changeant le HCl par la bentonite

a. Préparation de produit :

- Résorcinol et le formaldéhyde :

La même et masse de résorcinol est gardé et le même volume de formaldéhyde est garder aussi :

$$V_{\text{Formaldéhyde}} = 0,552 \text{ ml} ;$$

$$m_{\text{résorcinol}} = 2,2011 \text{ g}$$

- Bentonite :

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

$$m_{\text{bentonite}} = 1.0194 \text{ g}$$



Partie pratique : synthèse des calixarènes

b. La réaction réalisée :

Dans un bicher on met le résorcinol et la bentonite et on laisse mélanger pendant quelque minute. On ajoute le formaldéhyde et on laisse mélanger avec chauffage à 50 °C durant quelques autres minutes ; on remarque un changement de couleur du blanc vers un rose très claire et qui devient plus foncé on continuer le mélangeage et le chauffage ainsi que la texture devient plus visqueuse.

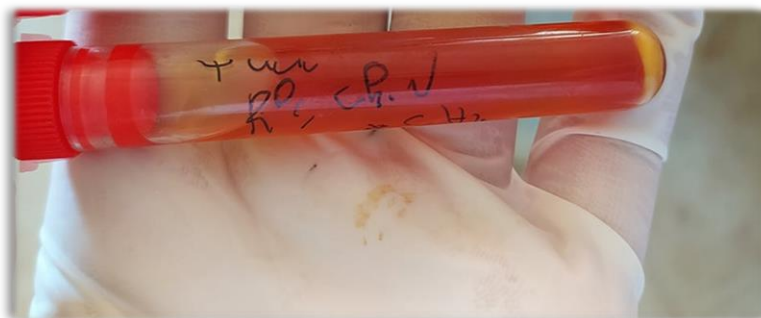


Après une demi-heure on arrête le chauffage et le mélangeage et on ajoute deux à trois gouttes de l'acide sulfurique le mélange change de couleur vers l'orange brique et on remarque la formation d'un précipité mou :



Partie pratique : synthèse des calixarènes

Afin de dissoudre se précipiter on ajoute de méthanol :



Remarque : le précipité blanc à la fin de tube est la bentonite qui peut être récupérer par une simple filtration.

3. Résultats et discussion :

Par rapport aux deux réactions on a obtenu le même type de précipité mou avec la même couleur et la même odeur par contre la quantité de la deuxième réaction (voix de la chimie verte) était plus important que l'autre.



L'analyse est faite par deux méthodes :

a. Une analyse quantitative : (CCM) :

➤ Préparation de la phase mobile :

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

$$V_{\text{éther}} = 70 \text{ ml} ; \quad V_{\text{hexane}} = 30 \text{ ml}$$

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

Avant de préparer la plaque on verse quelque ml dans un bécher couvert de papier aluminium et on le met sous la haute 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 spot :

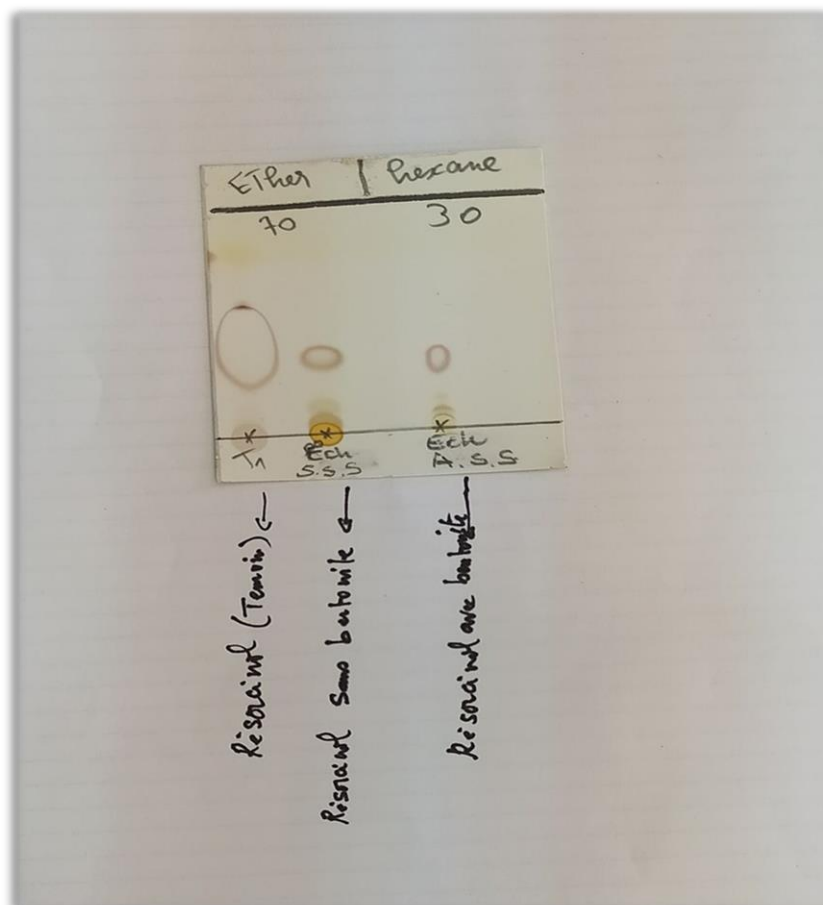
- ✓ Le témoin qui est le résorcinol ;
- ✓ L'échantillon sans support solide (Ech S.S.S) ;
- ✓ L'échantillon avec support solide (Ech A.S.S).

Partie pratique : synthèse des calixarènes

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

➤ La révélation :

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



Partie pratique : synthèse des calixarènes

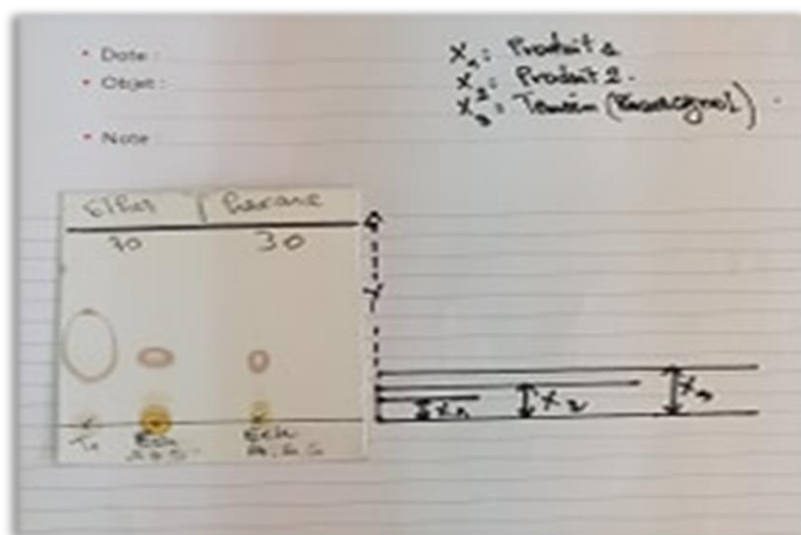
➤ Calcule du temps de rétention t_R :

$$t_R = \frac{x}{y}$$

$$t_{R1} = \frac{x_1}{y} = \frac{0.5}{4.5} = \mathbf{0.111}$$

$$t_{R2} = \frac{x_2}{y} = \frac{0.7}{4.5} = \mathbf{0.156}$$

$$t_{R3} = \frac{x_3}{y} = \frac{1}{4.5} = \mathbf{0.222}$$



b. Une analyse qualitative : (RMN)

Par faute de temp on s'est arrêté dans la première partie de cette analyse qui ressemble à la CCM avec les mêmes préparations :



Après cette étape chaque fraction est grattée et dissout dans le méthanol en suite cette solution doit être filtrée pour enlever la silice, le liquide résultant est mis sous une haute à fin d'aspirer la vapeur du méthanol dégagée dans but d'éliminer le méthanol et le remplacé par le méthanol deutéré et qui va par la suite être placé dans l'RMN pour identifier les produits obtenus.

Les résultats obtenus dans la CCM confirment qu'on pourra réussir des synthèses des réactions organiques par la voie de la chimie verte à savoir :

- ✓ Moins du temps ;
- ✓ Moins de produits utilisés ;
- ✓ Moins énergivore ;
- ✓ Plus sécurisée ;
- ✓ Une quantité importante de produits finis.

Conclusion générale et perspective

Le résultat répond à la problématique posée avec un oui affirmatif.

Ils existent des méthodes moins dangereuses, polluantes et moins coûteuses qui permettent la réalisation de la synthèse des réactions de polycondensation phénols sur des formaldéhydes dites **les réactions sans solvants** selon le principe N°9 de la chimie verte : la catalyse hétérogène cette méthode a prouvé qu'il peut y avoir lieu à des réactions sans solvants en les remplaçant par des supports solides.

Dans ce mémoire la comparaison entre l'avancement par rapport au temps et le résultat obtenu nous a confirmé que les nouvelles méthodes sont meilleures et plus pratiques que les méthodes classiques, à savoir :

→ La méthode classique :

- **Beaucoup de réactifs** : dans cette réaction on avait besoin de quatre réactifs ;
- **Beaucoup de temps** : la réaction a duré plus que 7h ;
- **Beaucoup de perte de matière** : plus que 10 ml de solution a était jeté ;
- **Beaucoup d'énergie** : la réaction était portée au chauffage à 75°C pendant 6H et au froid -2°C pendant 24h ;
- **Peu de produit récupéré** ;
- **Dangereuse.**

→ La nouvelle méthode :

- **Peu de réactif utilisé** : nous avons besoin de deux réactif et un catalyseur ;
- **Peu de temp** : la réaction a duré 1h du temps ;
- **Aucune perte de matière** ;
- **Faible consommation d'énergie** : la réaction était portée au mélangeage et chauffage pendant 40 min à 50°C ;
- **Une importante quantité de produit récupéré** ;
- **Une méthode sécurisée.**

Dans le perspectives d'appliquer cette nouvelle méthode dans de divers domaines et de se projeter profondément dans les recherches à fin d'éliminer tous les aspects et effets indésirables de la chimie organique sur l'homme et l'environnement pour un but net : est de participer à la création d'un mode de vie sain et des solutions chimiques plus durable et moins nocives.

Références et bibliographies

- (1): <http://www.sciences-en ligne.com/ DIST/Data/Ressou rces /lic2 /chimie /fondamentaux /sommaire.htm ?fbclid=IwAR1AxOMhjf3NWnVYCahQ 8Iehd69 UNzadiigh O1hay 8ZxHcmzz KJVQcwdJQ>
- (2) : <file:///C:/Users/araba/Downloads/chimie-verte.pdf>
- (3) : M. Trost « the Atom Economy, a search for synthetic efficiency » science, 254 (1991)1471.
- (4) : <https://www.lactualitechimique.org/Synthese-organique-sous-micro-ondes-en-absence-de solvant-Un-procède-efficace-pour-la-chimie-verte>
- (5) : file:///C:/Users/araba/Downloads/Presentation_Lessard_APPRUS_2017.pdf
- (6) : <https://fr.slideshare.net/PierrePhilippeChappuis/intro-chimieverte08-09-ppc-31283917>
- (7) : cours éco conception et analyse de cycle de vie ; master 2 ; M. LOUHAB, (2019-2020)
- (8) :R. A. Sheldon, « Atom utilisation, E factors and the catalytic solution » C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc (2000) 541.
- (9) : cours chimie verte ; master 2 ; M. EL HACHEMIE, (2019-2020)
- (10) : C. C. Santini, E. Kuntz, A. Amgoume, « Utilisation atomique, facteur E. Application à la réaction d'allylation du phénol. Solution catalytique. » BUP, 858 (2003) 15.
- (11) : https://eduscol.education.fr/rnchimie/chi_org/xb/mo_rnchimie.pdf
- (12) : <https://journals.openedition.org/vertigo/13326>
- (13) : <https://chimie.umontreal.ca/recherche/centre-en-chimie-verte-et-catalyse-ccvc/#c83833>
- (14) :Schuffenecker L., Scacchi G., Proust B. Foucaut J.-F., Martel L., Bouchy M. (1991), Thermodynamique et cinétique chimiques, Éd. Tec & doc, coll. « info chimie », p. 351.
- (15) : file:///C:/Users/araba/Downloads/catalyse%20hétérogènes/vanhaverbeke_cecile_p02.pdf

Références et bibliographies

- (16) : https://www.persee.fr/doc/sgeol_0302-2692_1993_num_46_1_1911
- (17) : <file:///C:/Users/araba/Downloads/Allili%20Radia%20et%20Lamri%20Kahina.pdf>
- (18) : <file:///C:/Users/araba/Downloads/Allili%20Radia%20et%20Lamri%20Kahina.pdf>
- (19) : <https://www.linternaute.fr/dictionnaire/fr/definition/bentonite/>
- (20) : <file:///C:/Users/araba/OneDrive/Bureau/8-Seghairi-2.pdf>
- (21) : (en) R. L. Rudnick (dir.) et S. Gao, Treatise on Geochemistry, vol. 3 : The Crust, Elsevier, 2005, 702 p. (ISBN 978-0-08-044847-3, présentation en ligne [archive]), « Composition of the Continental Crust », p. 48-53
- (22) : Blass BE (2002): synthèse organique médiée par KF / Al₂O₃ . Tetrahedron , vol. 58, 9301–9320.
- (23) : file:///C:/Users/araba/Downloads/calyxar%C3%A8nes/SCD_T_2010_0123_MASSIMBA_DIBAMA.pdf
- (24) : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Calixar%C3%A8ne>
- (25) : file:///C:/Users/araba/Downloads/calyxar%C3%A8nes/SCD_T_2010_0123_MASSIMBA_DIBAMA.pdf
- (26) : <file:///C:/Users/araba/Downloads/calyxar%C3%A8nes/2012PA112345.pdf>
- (27) : [C:/Users/araba/Downloads/calyxar%C3%A8nes/cxalixarene%20these%202.pdf](file:///C:/Users/araba/Downloads/calyxar%C3%A8nes/cxalixarene%20these%202.pdf)
- (28) : <file:///C:/Users/araba/Downloads/calyxar%C3%A8nes/2012PA112345.pdf>
- (29) : <file:///C:/Users/araba/Downloads/calyxar%C3%A8nes/Calixarenes%203.pdf>
- (30) : Högberg AGS (1980). « Deux produits de condensation macrocyclique macrocyclique stéréoisomérique ». Journal of Organic Chemistry. 45 (22): 4498–4500. doi:10.1021/jo01310a046

Références et bibliographes

(31) : Högberg AGS (1980). « es produits de condensation cyclooligomérique phénol-aldéhyde. 2. Synthèse stéréosélective et étude DNMR de deux 1,8,15,22-tétraphényle[14]metacyclophane-3,5,10,12,17,19,24,26-octols ». Journal of the American Chemical Society. 102 (19): 6046–6050. doi:10.1021/ja00539a012

(32) : file:///C:/Users/araba/Downloads/calyxar%C3%A8nes/TH4531.pdf