

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
Republique Algerienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Saida - Dr MOULAY TAHAR

جامعة سعيدة - د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière

قسم علوم المادة

## MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Intitulé :

---

### Application de la chimie verte dans la synthèse des oligomères

---

Présenté par :

MILOUDI Houda Taous

MILOUDI Ibtissem

Soutenu le 21/06/2026

Devant le jury composé de :

|                                   |                                       |              |
|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------|
| M <sup>me</sup> .Mostfei Asma     | Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar | Présidente   |
| Mme.Miloudi Safia                 | Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar | Encadrante   |
| M <sup>me</sup> .Ould kadda Zahra | Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar | Examinatrice |

Année universitaire 2025/2026

## Remerciements

Avant tout, nous tenons à remercier Dieu de nous avoir donné la force, la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadreur Mme MILOUDI Safia pour sa disponibilité, sa patience, et tous les conseils accordés tout au long de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi à la présidente de jury M<sup>me</sup> MOSTFEI Asmaa d'avoir accepté de présider ce modeste travail, et les membres de jury M<sup>me</sup> OULD KADDA Zahra d'avoir accepté d'examiner et évaluer notre travail

Nos sincères remerciements vont également au personnel des laboratoires de chimie et de biologie de l'université, en particulier Mr. B'mohammed pour leur aide précieuse lors des manipulations expérimentales, leur disponibilité et leurs conseils techniques.

Nous remercions chaleureusement le **département de Chimie** et l'ensemble des enseignants de l'**Université de Saïda** pour la formation de qualité qu'ils nous ont dispensée durant notre parcours universitaire.

Finalement, nos remerciements à tous qui ont toujours présent nos professeurs qui ont participé à notre formation ; ainsi à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire, nous adressons notre sincère reconnaissance.

# Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail

A tous ceux qui sont chers :

Les deux personnes les plus chères **Abi** et **Mama** en témoignage de ma profonde reconnaissance pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices leurs prières et leurs encouragements tout au long de mes études .Que Dieu vous garde et vous accorde santé et longue vie.

## **À mes chères sœurs**

Selsabil et Meriem pour leur soutien, leur affection et leurs encouragements

## **À mes grands parents**

Pour leurs tendresses, sagesse et leurs prières qui m'accompagnent au quotidien

## **À toutes ma famille**

Guettaf et Miloudi

Mes oncles, mes tantes, mes cousines pour leur amour, leurs prières et leur soutien tout au long de mon parcours

## **À mes chères amies**

Pour les moments de joie, de complicité et de soutien partagés durant ces années d'études, ainsi qu'à tous mes camarades de promotion pour la solidarité et la bonne ambiance qui ont accompagné ce parcours.

## **À mon binôme**

pour sa patience, sa collaboration et les efforts partagés tout au long de la réalisation de ce travail

À tous ceux qui me sont chers et que je n'ai pas pu citer, et à toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce travail

**Houda Taous**

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail ...

**À mes très chers parents,**

**Ali & Fatiha**

qui n'ont jamais cessé de m'encourager, de me soutenir et de croire en moi. Aucun mot ne saurait exprimer l'amour et la gratitude que j'ai pour vous. Que Dieu vous accorde longue vie, santé et bonheur.

**À mes chers frères,**

**Mostapha, Mohamed & Rachid**

pour leur présence, leur soutien et leurs encouragements tout au long de mon parcours.

**À mes chères sœurs,**

**Khadija, Rokia & Fatima Zahra**

pour leur amour, leur tendresse et leur soutien indéfectible à chaque étape.

**À mes belles-sœurs,**

**Karima & Chaïmaa**

pour leur gentillesse et leur présence bienveillante au sein de notre famille.

**À mes beaux-frères,**

**Miloud & Aïssa**

pour leur soutien et leur présence chaleureuse au sein de notre famille.

**À mes neveux et nièces,**

**Mohamed Abd EL Rahmane, Abd El Ali, Maria Anfel, Assinat Fatiha, Youcef Abd El Hadi & Mohamed Younes**

que Dieu vous garde, vous protège et vous accorde un bel avenir.

**À toute ma famille,**

grands-parents, oncles, tantes et cousins(es), pour leur amour, leurs prières et leur soutien tout au long de mon chemin.

**À mes chers ami(e)s,**

pour les moments inoubliables partagés, les encouragements mutuels et la belle amitié qui nous unit durant ces années d'études.

**À tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce modeste travail.**

**Ibtissem**

## Listes d'abréviations

°C : degré Celsius

**g** : gramme

**ml** : millilitre

**C** : concentration (mol/l)

**V** : volume (ml)

**R%** : rendement

**T** : température

**h** : heure

**IR** : infra rouge

**T<sub>f</sub>** : température de fusion

**T<sub>eb</sub>** : température ébullition

**RMN** : résonance magnétique nucléaire

**pABA** : para amino acide benzoïque

**Gly** : glyoxal

**F-Act** : Formaldéhyde Activé

**F** : formaldéhyde

**4AP** : para amino acide benzoïque protégé

**Ac** : Acétone

**Ph-F-Act** : oligomère linéaire phénol formaldéhyde activé

**Ph-F** : oligomère linéaire phénol formaldéhyde

**4AP-Ac** : oligomère cyclique para amino acide benzoïque protégé et acétone

**4AP-F** : oligomère cyclique amino acide benzoïque protégé et formaldéhyde

**4AP-F-Act** : oligomère cyclique amino acide benzoïque protégé et formaldéhyde

**4AP-Gly** : oligomère amino acide benzoïque protégé et glyoxal

**BM** : bleu de méthylène

## Liste des tableaux

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau 1 : Principales différences physico-chimiques entre oligomères et polymères .....                     | 9  |
| Tableau II.1 : Principaux produits utilisés.....                                                              | 57 |
| Tableau II.2 : Principaux matériels utilisés .....                                                            | 57 |
| Tableau II.3 : Test de solubilité de l'oligomère Ph-F .....                                                   | 58 |
| Tableau II.4 : Bandes d'adsorption caractéristiques de l'oligomère Ph-F linéaire .....                        | 59 |
| Tableau II.5 : Test de solubilité de l'oligomère Ph-F-Act linéaire.....                                       | 60 |
| Tableau II.6 : Bandes d'adsorption caractéristiques de l'oligomère Ph-F-Act linéaire .....                    | 60 |
| Tableau II.7 : Bandes d'adsorption caractéristiques de l'oligomère à base de lignine .....                    | 62 |
| Tableau II.8 : Test de solubilité du monomère pABA .....                                                      | 63 |
| Tableau II.9 : Bandes d'adsorption caractéristiques du monomère pABA.....                                     | 63 |
| Tableau II.10 : Test de solubilité du 4AP (acide 4-acétamidobenzoïque).....                                   | 64 |
| Tableau II.11 : Bandes d'adsorption caractéristiques du 4AP .....                                             | 64 |
| Tableau II.12 : Évolution du rendement de 4AP-Ac en milieu acide à 25 °C.....                                 | 64 |
| Tableau II.13 : Évolution du rendement de 4AP-Ac en milieu acide à 50 °C.....                                 | 65 |
| Tableau II.14 : Évolution du rendement de 4AP-Ac en milieu acide à 80 °C.....                                 | 65 |
| Tableau II.15 : Évolution du rendement de 4A-Ac en milieu basique à 25 °C .....                               | 65 |
| Tableau II.16 : Évolution du rendement de 4A-Ac en milieu basique à 80 °C .....                               | 66 |
| Tableau II.17 : Test de solubilité de l'oligomère 4AP-Ac en présence de NaOH.....                             | 66 |
| Tableau II.18 : Test de solubilité de l'oligomère 4AP-F en présence de NaOH.....                              | 66 |
| Tableau II.19 : Bandes d'adsorption caractéristiques de l'oligomère 4AP-F.....                                | 67 |
| Tableau II.20 : Test de solubilité de l'oligomère 4AP-F-Act .....                                             | 67 |
| Tableau II.21 : Bandes d'adsorption caractéristiques de l'oligomère 4AP-F-Act .....                           | 67 |
| Tableau II.22 : Évolution du rendement de polycondensation 4AP-Gly selon la concentration en catalyseur ..... | 68 |
| Tableau II.23 : Évolution du rendement de polycondensation 4AP-Gly selon la durée de réaction .....           | 68 |
| Tableau II.24 : Test de solubilité de l'oligomère 4AP-Gly.....                                                | 68 |
| Tableau II.25 : Bandes d'adsorption caractéristiques de l'oligomère 4AP-Gly .....                             | 68 |
| Tableau II.26 : Bandes d'adsorption caractéristiques du monomère pABA extrait de la levure .....              | 69 |
| Tableau II.27 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène (BM) .....                                           | 69 |
| Tableau II.28 : Effet du temps de contact – Ph-F .....                                                        | 69 |
| Tableau II.29 : Effet du temps de contact – Ph-F-Act .....                                                    | 70 |
| Tableau II.30 : Effet du temps de contact – 4AP-F .....                                                       | 70 |
| Tableau II.31 : Effet du temps de contact – 4AP-F-Act.....                                                    | 70 |
| Tableau II.37 : Effet du temps de contact – 4AP-Gly.....                                                      | 71 |
| Tableau II.37 : Résultats de la technique de diffusion sur milieu gélosé – Ph-F-Act .....                     | 71 |

## Listes des figures

|                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I.1 : Hiérarchie moléculaire : du monomère au polymère .....                                                                                                                          | 4  |
| Figure I.2 : Évolution de la température de transition vitreuse (T <sub>g</sub> ) selon l'équation de Fox-Flory .....                                                                        | 6  |
| Figure I.3 : Représentation schématique des trois topologies principales des oligomères .....                                                                                                | 8  |
| Figure I.4 : Unité constitutive de répétition du polymère phénolique .....                                                                                                                   | 12 |
| Figure I.5 : Structure du Novolaque .....                                                                                                                                                    | 13 |
| Figure I.6 : Structure du résol .....                                                                                                                                                        | 13 |
| Figure I.7 : Les formes mésomères du phénol .....                                                                                                                                            | 15 |
| Figure I.8 : Réaction d'hydroxyméthylation en milieu alcalin .....                                                                                                                           | 16 |
| Figure I.9 : Réaction de type Michaël .....                                                                                                                                                  | 17 |
| Figure I.10 : Formation du résol (prépolymère) .....                                                                                                                                         | 18 |
| Figure I.11 : Protonation du formol .....                                                                                                                                                    | 19 |
| Figure I.12 : Formation de l'alcool benzénique .....                                                                                                                                         | 19 |
| Figure I.13 : Réaction d'hydroxyméthylation en milieu acide .....                                                                                                                            | 20 |
| Figure I.14 : Modèle de clé et serrure d'Émile Fischer .....                                                                                                                                 | 21 |
| Figure I.15 : Formule générale des calix[n]arènes .....                                                                                                                                      | 22 |
| Figure I.16 : Représentation de la forme calixarène .....                                                                                                                                    | 23 |
| Figure I.17 : Polymère obtenu après condensation de formaldéhyde avec le phénol para-alkylé (a) ;<br>première structure du p-tert-butylcalix[4]arène proposée par Zinke et Ziegler (b) ..... | 24 |
| Figure I.18 : Origine du terme « calixarène » : analogie entre la structure du tétramère cyclique et le<br>vase grec « calix crater » .....                                                  | 26 |
| Figure I.19 : Synthèse en une étape du p-tert-butylcalix[4]arène .....                                                                                                                       | 27 |
| Figure I.20 : Synthèse en plusieurs étapes de calix[4]arènes selon Hayes et Hunter .....                                                                                                     | 28 |
| Figure I.21 : Sites fonctionnalisables sur un calixarène .....                                                                                                                               | 30 |
| Figure I.22 : Représentation des conformères du calix[4]arène .....                                                                                                                          | 32 |
| Figure I.23 : Spectres RMN <sup>1</sup> H pour chaque conformation du p-tert-butylcalix[4]arène .....                                                                                        | 33 |
| Figure I.24 : Déplacements chimiques en RMN <sup>13</sup> C de l'atome de carbone du pont méthylénique du<br>calix[4]arène .....                                                             | 34 |
| Figure I.25 : Facteur E par secteur industriel (Source : Sheldon, 2007) .....                                                                                                                | 39 |
| Figure I.26 : Douze principes de la chimie verte (Anastas & Warner, 1998) .....                                                                                                              | 43 |
| Figure II.1 : Appareil infrarouge ATR – laboratoire de chimie, Université de Saïda .....                                                                                                     | 49 |
| Figure II.2 : Appareil UV-Visible .....                                                                                                                                                      | 50 |
| Figure II.3 : Appareil de banc Kofler .....                                                                                                                                                  | 51 |
| Figure II.4 : Montage de Dean-Stark .....                                                                                                                                                    | 52 |
| Figure II.5 : Montage de titrage pH-métrique .....                                                                                                                                           | 53 |

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure II.6 : Structure moléculaire du monomère phénol .....                                         | 58 |
| Figure II.7 : Structure moléculaire du monomère formaldéhyde .....                                   | 58 |
| Figure II.8 : Spectre IR de l'oligomère Ph-F linéaire .....                                          | 59 |
| Figure II.9 : Spectre IR de l'oligomère Ph-F-Act linéaire .....                                      | 60 |
| Figure II.10 : Troncs de sapin (écorce externe) .....                                                | 61 |
| Figure II.11 : Lignine obtenue .....                                                                 | 61 |
| Figure II.12 : Spectre IR de l'oligomère à base de lignine .....                                     | 62 |
| Figure II.13 : Formule chimique de l'acide 4-aminobenzoïque .....                                    | 62 |
| Figure II.14 : Spectre IR du monomère pABA.....                                                      | 63 |
| Figure II.15 : Formule chimique de l'acétone.....                                                    | 63 |
| Figure II.16 : Spectre IR du 4AP .....                                                               | 64 |
| Figure II.17 : Évolution du rendement de l'oligomère 4AP-Ac à 25 °C .....                            | 64 |
| Figure II.18 : Évolution du rendement de l'oligomère 4AP-Ac à 50 °C .....                            | 65 |
| Figure II.19 : Évolution du rendement de l'oligomère 4AP-Ac à 80 °C .....                            | 65 |
| Figure II.20 : Évolution du rendement de l'oligomère 4AP-Ac à 25 °C, milieu basique.....             | 65 |
| Figure II.21 : Évolution du rendement de l'oligomère 4AP-Ac à 80 °C, milieu basique.....             | 66 |
| Figure II.22 : Spectre IR de l'oligomère 4AP-F en présence de NaOH .....                             | 66 |
| Figure II.23 : Courbe de titrage acido-basique de l'oligomère 4AP-F .....                            | 67 |
| Figure II.24 : Variation de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté .....                        | 67 |
| Figure II.25 : Spectre IR de l'oligomère 4AP-F-Act en présence de NaOH.....                          | 67 |
| Figure II.26 : Évolution du rendement de l'oligomère 4AP-Gly selon la concentration en catalyseur .. | 68 |
| Figure II.27 : Évolution du rendement de l'oligomère 4AP-Gly selon la durée de réaction .....        | 68 |
| Figure II.28 : Spectre IR de l'oligomère 4AP-Gly en présence de NaOH.....                            | 68 |
| Figure II.29 : Spectre IR de l'extraction du monomère PABA à partir de la levure .....               | 69 |
| Figure II.30 : Spectre IR comparatif entre le pABA et celui extrait de la levure .....               | 69 |
| Figure II.31 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène (BM) .....                                   | 69 |
| Figure II.32 : Courbe de rendement en fonction du temps –Ph-F.....                                   | 70 |
| Figure II.33 : Courbe de rendement en fonction du temps – Ph-F-Act.....                              | 70 |
| Figure II.34 : Courbe de rendement en fonction du temps – 4AP-F.....                                 | 70 |
| Figure II.35 : Courbe de rendement en fonction du temps – 4AP-F-Act.....                             | 71 |
| Figure II.36 : Spectres comparatifs entre 4AP-F-Act avant et après rétention.....                    | 71 |
| Figure II.37 : Courbe de rendement en fonction du temps – 4AP-Gly .....                              | 71 |
| Figure II.38 : Spectres comparatifs entre 4AP-Gly avant et après rétention .....                     | 72 |
| Figure II.39 : Zones d'inhibition de Ph-F-Act .....                                                  | 72 |

# Sommaire

|                                    |          |
|------------------------------------|----------|
| <b>Introduction générale .....</b> | <b>1</b> |
|------------------------------------|----------|

## **Partie I : Recherche des revues Bibliographie**

|                                                             |          |
|-------------------------------------------------------------|----------|
| <b>A Généralités sur les oligomères .....</b>               | <b>3</b> |
| 1. Introduction .....                                       | 3        |
| 2. Définitions fondamentales.....                           | 3        |
| 2.1 Définition de la Macromolécule .....                    | 3        |
| 2.2 Définition du Monomère .....                            | 3        |
| 2.3 Définition du Polymère .....                            | 3        |
| 2.4 Définition de l'Oligomère .....                         | 3        |
| 3. Évolution historique du concept d'oligomère .....        | 4        |
| 4. Propriétés physico-chimiques et thermiques.....          | 5        |
| 5. Propriétés optiques et électroniques .....               | 5        |
| 6. Classification des oligomères .....                      | 6        |
| 6.1 Classification selon le nombre d'unités monomères ..... | 6        |
| 6.2 Classification selon la topologie structurale .....     | 6        |
| 6.3 Classification selon l'origine.....                     | 6        |
| 6.4 Classification selon la nature des unités .....         | 7        |
| 7. Comparaison oligomère / polymère.....                    | 7        |
| 8. Méthodes de synthèse des oligomères .....                | 7        |
| 8.1 Oligomérisation par addition .....                      | 7        |
| 8.2 Oligomérisation par condensation .....                  | 8        |
| 8.3 Oligomérisation radicalaire .....                       | 8        |
| 8.4 Oligomérisation catalytique.....                        | 8        |
| <b>B Les oligomères phénoliques .....</b>                   | <b>9</b> |
| 1. Historique .....                                         | 9        |

|                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2. Introduction .....                                                         | 9         |
| 3. Chimie de la réaction phénol-formol .....                                  | 11        |
| 3.1 Phénol-formol à catalyse alcaline .....                                   | 11        |
| 3.1.a Formation de prépolymère en milieu alcalin .....                        | 13        |
| 3.2 Phénol-formol à catalyse acide .....                                      | 13        |
| 3.2.1 Formation de prépolymère en milieu acide (novolaque).....               | 13        |
| 4. Polymères phénoliques cycliques .....                                      | 14        |
| 4.1 Généralités sur la chimie supramoléculaire.....                           | 14        |
| 4.2.1 Définition.....                                                         | 15        |
| 4.2.2 Histoire des calixarènes .....                                          | 16        |
| 4.2.3 Nomenclature.....                                                       | 17        |
| 4.2.3 Synthèse du calix[4]arène.....                                          | 18        |
| 4.2.4 Fonctionnalisation des calixarènes.....                                 | 19        |
| 4.2.5 Conformation des calix[4]arène.....                                     | 20        |
| 4.2.6 Applications des calixarènes.....                                       | 22        |
| 4.2.6.1 Traitement des eaux (adsorption) .....                                | 22        |
| 4.2.6.2 Activités antibactériennes des polymères linéaires et cycliques ..... | 23        |
| a. Polymères antibactériens .....                                             | 23        |
| b. Mode d'action des polymères antibactériens .....                           | 23        |
| <b>C Introduction à la chimie verte .....</b>                                 | <b>24</b> |
| 1. Émergence et Concept Fondamental .....                                     | 24        |
| 2. Mise Enjeux Environnementaux et Industriels.....                           | 24        |
| 3. Métriques de Performance Écologique .....                                  | 24        |
| 4. Cadre Réglementaire et Normalisation (IUPAC).....                          | 25        |
| 5. Historique et Évolution de la Chimie Verte .....                           | 25        |
| 6. Définitions Fondamentales de la Chimie Verte.....                          | 27        |
| 6.1 Approche philosophique et proactive.....                                  | 27        |

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.2 Optimisation de l'efficacité de synthèse .....                        | 27 |
| 6.3 Définition institutionnelle IUPAC (cycle de vie) .....                | 27 |
| 6.4 Douze principes directeurs .....                                      | 27 |
| 6.7 Douze Principes de la Chimie Verte : Fondements et Applications ..... | 28 |

## **Partie II : Partie Expérimentale**

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>A Techniques expérimentales.....</b>                                | <b>31</b> |
| 1. Spectroscopie Infrarouge (IR) .....                                 | 31        |
| 1.1 Appareillage.....                                                  | 31        |
| 1.2 Principe.....                                                      | 31        |
| 2. Spectroscopie RMN .....                                             | 32        |
| 2.1 Principe .....                                                     | 32        |
| 3. Spectroscopie UV-Visible.....                                       | 33        |
| 3.1 Appareillage.....                                                  | 33        |
| 3.2 Principe .....                                                     | 33        |
| 4. Montage de Dean Stark.....                                          | 34        |
| 5. Titrage pH-métrique.....                                            | 35        |
| <b>B Synthèse expérimentale.....</b>                                   | <b>36</b> |
| 1. Introduction .....                                                  | 36        |
| 2. Principaux produits et matériels utilisés .....                     | 36        |
| 3. Synthèse des oligomères linéaires .....                             | 37        |
| 3.1 Monomères utilisés .....                                           | 37        |
| 3.1.a Voie conventionnelle .....                                       | 38        |
| – Synthèse d'oligomère Ph-F en présence de $K_2CO_3$ .....             | 38        |
| – Mode opératoire .....                                                | 38        |
| – Schéma réactionnel .....                                             | 38        |
| – Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère Ph-F linéaire ..... | 38        |
| – Test de solubilité d'oligomère Ph-F.....                             | 39        |

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| – Caractérisation avec spectroscopie IR.....                             | 39 |
| 3.1.b Voie alternative – Application des principes de chimie verte ..... | 40 |
| – Synthèse d'oligomère Ph-F-Act en présence de $K_2CO_3$ .....           | 40 |
| – Mode opératoire .....                                                  | 40 |
| – Test de solubilité .....                                               | 41 |
| – Caractérisation avec spectroscopie IR.....                             | 41 |
| – Synthèse de lignine.....                                               | 42 |
| – Schéma réactionnel .....                                               | 43 |
| – Caractérisation avec spectroscopie IR.....                             | 44 |
| 4. Synthèse des oligomères cycliques.....                                | 45 |
| 4.1 Monomères utilisés .....                                             | 45 |
| – Test de solubilité du monomère 4A .....                                | 45 |
| – Caractérisation avec spectroscopie IR.....                             | 46 |
| 4.a Voie conventionnelle .....                                           | 47 |
| – Protection de la fonction amine (acide 4-acétamidobenzoïque) .....     | 47 |
| – Schéma réactionnel .....                                               | 47 |
| – Test de solubilité .....                                               | 47 |
| – La synthèse d'oligomère 4AP-Ac.....                                    | 49 |
| – En milieu acide.....                                                   | 49 |
| Étude des facteurs : rapport molaire et température .....                | 49 |
| · Synthèse à 25°C.....                                                   | 49 |
| · Synthèse à 50°C.....                                                   | 49 |
| · Synthèse à 80°C.....                                                   | 50 |
| – En milieu basique .....                                                | 51 |
| · Synthèse à 25°C.....                                                   | 51 |
| · Synthèse à 80°C.....                                                   | 52 |
| – Synthèse de 4AP-Ac en présence de NaOH .....                           | 53 |

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| – Synthèse d'oligomère 4AP-F en présence de NaOH.....                  | 53 |
| – Mode opératoire .....                                                | 53 |
| – Schéma réactionnel .....                                             | 53 |
| – Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère 4AP-F .....         | 54 |
| – Test de solubilité .....                                             | 54 |
| – Caractérisation avec spectroscopie IR.....                           | 55 |
| – Calcul du pKa .....                                                  | 55 |
| 4.b Voie alternative – Application des principes de chimie verte ..... | 57 |
| – Synthèse de 4AP-F-Act en présence de NaOH.....                       | 57 |
| – Mode opératoire .....                                                | 57 |
| – Test de solubilité .....                                             | 57 |
| – Caractérisation avec spectroscopie IR.....                           | 58 |
| – Synthèse de 4AP-Gly en présence de NaOH.....                         | 58 |
| – Synthèse de Glyoxal.....                                             | 58 |
| Étude des facteurs : concentration du catalyseur et temps .....        | 59 |
| – Mode opératoire .....                                                | 60 |
| – Schéma réactionnel .....                                             | 60 |
| – Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère 4AP-Gly .....       | 61 |
| – Test de solubilité .....                                             | 61 |
| – Caractérisation avec spectroscopie IR.....                           | 62 |
| – Extraction du monomère pABA à partir de la levure.....               | 62 |
| – Mode opératoire .....                                                | 62 |
| – Caractérisation avec spectroscopie IR.....                           | 63 |
| – Comparaison entre pABA et pABA extraite de levure .....              | 64 |
| 5. Applications des oligomères .....                                   | 64 |
| 5.1 Application physico-chimique .....                                 | 64 |
| 1. Préparation des solutions .....                                     | 64 |

|                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------|-----------|
| 2. Courbe d'étalonnage .....                                  | 65        |
| 3. Effet du temps de contact (cinétique) .....                | 65        |
| – Application sur Ph-F / Effet du temps .....                 | 66        |
| – Application sur Ph-F-Act / Effet du temps .....             | 66        |
| – Application sur 4AP-F / Effet du temps .....                | 67        |
| – Application sur 4AP-F-Act / Effet du temps .....            | 67        |
| – Spectre Infrarouge .....                                    | 68        |
| – Application sur 4AP-Gly / Effet du temps .....              | 69        |
| – Spectre Infrarouge .....                                    | 70        |
| 5.2 Application biologique : activités antibactériennes ..... | 71        |
| – Application sur phénol-F-Act .....                          | 71        |
| <b>Conclusion générale</b> .....                              | <b>72</b> |

Les polymères cycliques constituent une classe particulière de macromolécules dont l'architecture fermée leur confère des propriétés physico-chimiques originales, notamment une grande stabilité structurale, une sélectivité moléculaire élevée et une capacité remarquable de reconnaissance supramoléculaire. Parmi ces composés, les calixarènes occupent une place importante dans le domaine de la chimie supramoléculaire grâce à leur structure tridimensionnelle en forme de cavité capable d'encapsuler diverses espèces ioniques ou moléculaires.

Les calixarènes présentent plusieurs avantages qui expliquent l'intérêt croissant porté à leur étude. Leur cavité hydrophobe permet la complexation sélective de cations, d'anions et de molécules neutres, ce qui les rend particulièrement utiles dans les domaines de l'extraction sélective, de la catalyse, des capteurs chimiques, du transport ionique, de la chimie médicinale et des matériaux fonctionnels. Les dérivés de calixarènes possèdent également des propriétés biologiques intéressantes telles que des activités antibactériennes, antifongiques et antioxydantes. Grâce à leur facilité de fonctionnalisation chimique, ils constituent aujourd'hui une plateforme importante pour la conception de nouveaux matériaux supramoléculaires

Cependant, les méthodes classiques de synthèse des calixarènes utilisent souvent des solvants toxiques, des températures élevées et des réactifs pouvant générer des déchets nocifs pour l'environnement. Face aux enjeux environnementaux actuels et à la nécessité de réduire l'impact écologique des procédés chimiques, la chimie verte apparaît comme une approche essentielle dans le développement de nouvelles voies de synthèse plus respectueuses de l'environnement. Introduite par Paul Anastas et John Warner<sup>1</sup>, la chimie verte repose sur douze principes fondamentaux visant à limiter l'utilisation de substances dangereuses, réduire la consommation énergétique et favoriser les ressources renouvelables.

La synthèse traditionnelle des calixarènes (via la condensation de Gutsche) repose sur l'utilisation de phénol, de solutions de formaldéhyde concentrées et de solvants à haut point d'ébullition comme le diphényléther ou le xylène à reflux pendant plusieurs heures.

Pour basculer vers une **synthèse verte des calixarènes**, la recherche s'articule autour de trois leviers majeurs issus des 12 principes de la chimie verte :

---

<sup>1</sup> Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, p. 11-15. (Ouvrage fondateur détaillant la genèse des 12 principes).

- **l'éco-conception des matières premières** par la substitution des réactifs fossiles par des réactifs renouvelables. Le phénol est ainsi avantageusement remplacé par des polyphénols issus de la biomasse végétale, tels que les tanins, la lignine. En parallèle, le formaldéhyde est substitué par des aldéhydes d'origine naturelle, non volatils et biosourcés, comme le furfural, le glyoxal ou la vanilline<sup>2</sup>.  
La régénération des produit naturel (levure) et synthétique (formaldéhyde : activation de l'acide formique)
- Les méthodes d'activation propres : Pour éviter les reflux énergivores dans des solvants toxiques, plusieurs techniques d'activation "vertes" sont privilégiées en laboratoire en utilise micro-onde pour Réduisent le temps de réaction de plusieurs heures à quelques minutes grâce à un chauffage diélectrique ciblé. Cela limite la formation de polymères linéaires indésirables en favorisant la cyclisation thermique rapide, ultrasons Crée des phénomènes de cavitation locale (bulles microscopiques à haute température et pression locale), ce qui accélère la cinétique de condensation à température ambiante.
- Choix des solvants alternatifs : utilisé éthanol le solvant organique moins toxique

Ce travail se compose de deux parties :

❖ Dans la première partie (recherche bibliographique) nous représentons quatre titres  
Le premier nous représentons généralités sur les oligomères « définitions, classifications, propriétés »

Le deuxième nous parlerons sur les résines phénoliques et nous spécifions en particulier les calixarènes par « introduction à la supramoléculaire, définition, historique, nomenclature, synthèse, utilisations, applications »

Le troisième est consacré à une présentation de la chimie verte « historique, définitions 12 principes »

❖ Dans la deuxième partie (partie expérimentale) qui se devisée en deux :

Le premier représente les méthodes d'analyses ainsi que les propriétés des monomères et les solvants utilisées dans la réalisation de ce travail

Le deuxième nous décrivons la synthèse, caractérisation et la discussion des résultats obtenus, études de l'activité antibactériennes, étude de complexation de calixarène par colorant , et ce manuscrit ce clôture par une conclusion générale

---

<sup>2</sup> Santiago, R., et al. (2020). "Bio-based phenolic resins from lignin and vanillin." *Industrial Crops and Products*, 154, 112642. (Pour l'application concrète du couple lignine/vanilline).

# Partie I : Recherche des revues bibliographie

## A Généralités sur les oligomères

### 1. Introduction

Le domaine de la chimie macromoléculaire repose sur l'assemblage d'unités répétitives pour former des structures de tailles variées. La compréhension des propriétés physico-chimiques d'un matériau nécessite avant tout une distinction précise entre les différents degrés de polymérisation.<sup>1</sup>

### 2. Définition fondamentales

#### 2.1 Définition de la Macromolécule

Une macromolécule est une molécule de masse moléculaire élevée, dont la structure est essentiellement constituée par la répétition multiple d'unités dérivées de molécules de faible masse moléculaire, réelle ou conceptuelle.<sup>2</sup>

#### 2.2 Définition du Monomère

Le monomère est une molécule simple qui peut subir une polymérisation, apportant ainsi des unités constitutionnelles à la structure essentielle d'une macromolécule.<sup>3</sup>

#### 2.3 Définition du Polymère

Un polymère est une substance composée de macromolécules. On considère qu'une molécule possède les propriétés d'un « polymère » lorsque l'ajout ou le retrait d'une unité monomère n'altère plus de manière significative ses propriétés physiques globales.<sup>4</sup>

#### 2.4 Définition de l'Oligomère

L'oligomère est une molécule de masse moléculaire intermédiaire entre celle du monomère et celle du polymère. Sa caractéristique distinctive réside dans le fait que ses propriétés physiques varient de manière significative après l'ajout ou la suppression d'une ou de quelques unités constitutionnelles.<sup>5</sup>

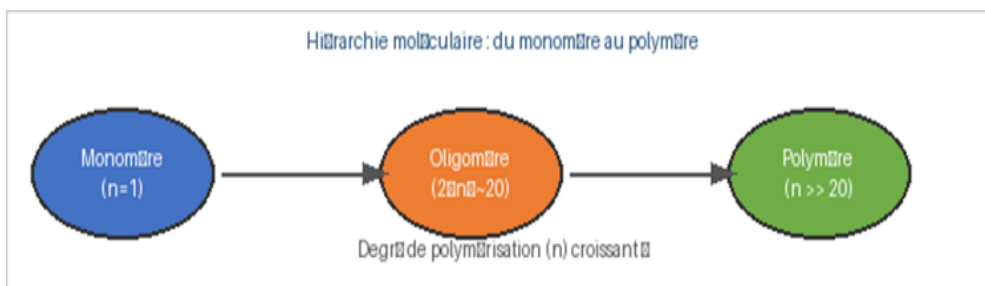
<sup>1</sup>Odian, G. (2004). Principles of Polymerization. Wiley-Interscience, pp. 1–5.

<sup>2</sup>IUPAC (1996). Glossary of basic terms in polymer science. Pure and Applied Chemistry, 68(12), pp. 2288–2289.

<sup>3</sup>Matyjaszewski, K., & Davis, T. P. (2003). Handbook of Radical Polymerization. Wiley, p. 2.

<sup>4</sup>Flory, P. J. (1953). Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, pp. 3 & 38.

<sup>5</sup>IUPAC (1996). Glossary of basic terms in polymer science. Pure and Applied Chemistry, 68(12), pp. 2288–2289.



**Figure I.1 :** Hiérarchie moléculaire : du monomère au polymère

## 2. Évolution historique du concept d'oligomère

### Période pré-Staudinger (avant 1920)

L'histoire des substances macromoléculaires a longtemps été marquée par l'incertitude. Avant les années 1920, la chimie organique classique peinait à expliquer l'existence de substances qui ne cristallisaient pas, souvent qualifiées de « résines » ou de « mélanges impurs ». À cette époque, la pensée scientifique dominante, soutenue par des chercheurs comme Harris et Pummerer, stipulait que ces entités étaient de simples agrégats de petites molécules maintenues ensemble par des forces physiques secondaires, plutôt que par des liaisons chimiques covalentes robustes.<sup>6</sup>

### Révolution de Staudinger (1920)

Le véritable tournant conceptuel survint en 1920 avec les travaux visionnaires de Hermann Staudinger. En introduisant le concept de « Macromolécule », il remit en cause la théorie des agrégats en démontrant que ces structures sont constituées de longues chaînes d'unités répétitives liées par des liaisons covalentes. Cette découverte jeta les bases d'une hiérarchisation des structures moléculaires et ouvrit la voie à l'étude des segments intermédiaires.<sup>7</sup>

### Formalisation du concept d'oligomère (1940–1950)

C'est entre 1940 et 1950 que le terme « oligomère » (issu du grec *oligos*, signifiant « peu ») s'imposa dans le lexique scientifique. Des pionniers comme Paul Flory démontrèrent que ces chaînes courtes possédaient un comportement thermodynamique unique, où chaque unité ajoutée modifiait radicalement les propriétés physiques du système, contrairement aux polymères où ces propriétés se stabilisent.<sup>8</sup>

### Institutionnalisation par l'IUPAC (années 1990)

L'institutionnalisation moderne du concept fut parachevée par l'IUPAC dans les années 1990. En réponse à l'essor industriel des résines de spécialité et des pré-polymères, une définition rigoureuse fut établie selon des critères de dépendance massique.

<sup>6</sup>Morawetz, H. (1985). *Polymers: The Origins and Growth of a Science*. John Wiley & Sons, p. 12.

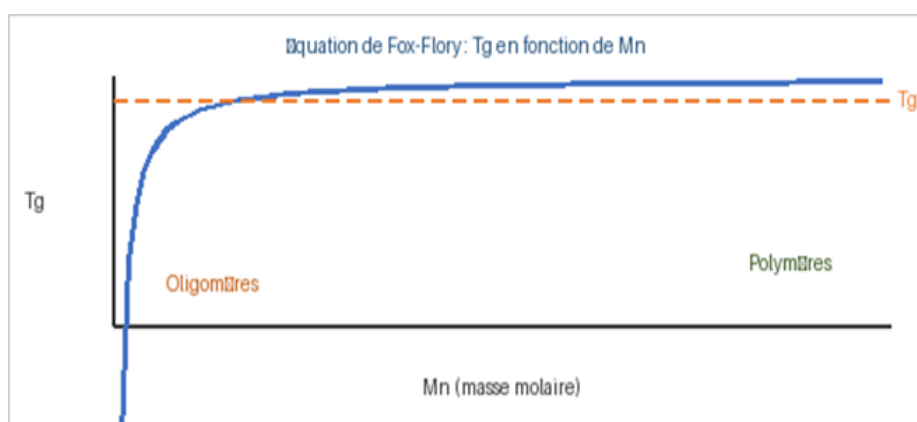
<sup>7</sup>Staudinger, H. (1920). Über Polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 53(6), p. 1073.

<sup>8</sup>Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, pp. 3 & 38.

Aujourd'hui, cette distinction est fondamentale dans le cadre de la Chimie Verte, où la synthèse d'oligomères biosourcés représente une alternative durable aux polymères pétrochimiques conventionnels.<sup>9</sup>

### 3. Propriétés physico-chimiques et thermiques

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des oligomères suit l'équation de Fox-Flory, qui établit une corrélation directe entre  $T_g$  et la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ).<sup>10</sup> À mesure que la chaîne s'allonge, la densité de segments terminaux diminue, augmentant la stabilité thermique et modifiant les interactions intermoléculaires.<sup>11</sup> En solution, les oligomères présentent une viscosité nettement inférieure à celle des polymères, facilitant leur mise en œuvre dans les revêtements ou les adhésifs.<sup>12</sup>



**Figure I.2 :** Évolution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) selon l'équation de Fox-Flory

### 4. Propriétés optiques et électroniques

Dans le domaine des matériaux semi-conducteurs organiques, les oligomères conjugués sont privilégiés pour leur pureté chimique et leur structure bien définie, par rapport aux polymères polydisperses.<sup>13</sup> Leurs propriétés de luminescence et de transport de charge sont dictées par la longueur de conjugaison effective. Enfin, leur capacité à s'auto-organiser en structures supramoléculaires ordonnées influence directement l'efficacité de l'anisotropie optique du matériau final.<sup>14</sup>

<sup>9</sup>IUPAC (1996). Glossary of basic terms in polymer science. Pure and Applied Chemistry, 68(12), pp. 2288–2289.

<sup>10</sup>Matyjaszewski, K., & Davis, T. P. (2003). Handbook of Radical Polymerization. Wiley-Interscience, pp. 612–902

<sup>11</sup>Odian, G. (2004). Principles of Polymerization (4th ed.). John Wiley & Sons, p. 24.

<sup>12</sup>Matyjaszewski, K., & Davis, T. P. (2003). Handbook of Radical Polymerization. Wiley-Interscience, pp. 612–902.

<sup>13</sup>Müllen, K., & Wegner, G. (1998). Electronic Materials: The Oligomer Approach. Wiley-VCH, pp. 1–45.

<sup>14</sup>Müllen, K., & Wegner, G. (1998). Electronic Materials: The Oligomer Approach. Wiley-VCH, pp. 1–45.

### 5. Classification des oligomères

Les oligomères peuvent être classés selon plusieurs critères fondamentaux qui déterminent leur comportement physico-chimique et leurs applications finales.

#### 5.1 Classification selon le nombre d'unités monomères

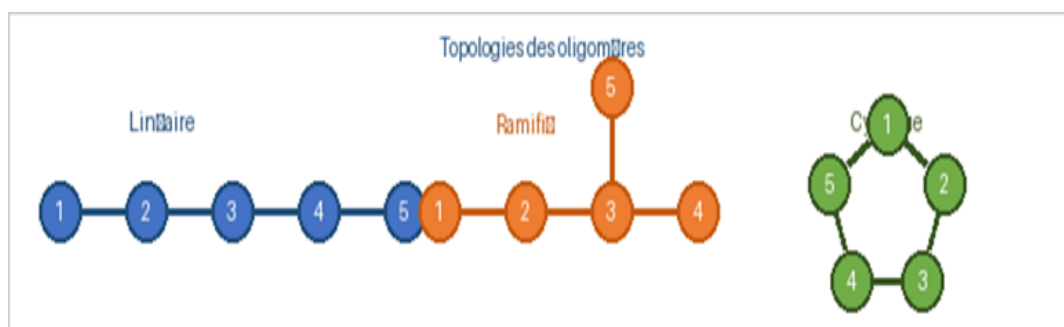
La distinction s'établit par le nombre précis d'unités répétitives : **dimères** (2 unités), **trimères** (3 unités), **tétramères** (4 unités), etc.<sup>15</sup> Lorsque le degré de polymérisation (DP) est uniforme, l'oligomère est dit « monodispersé ».<sup>16</sup>

#### 5.2 Classification selon la topologie structurale

**Oligomères linéaires** : structure simple sans ramifications, favorisant l'empilement moléculaire.

**Oligomères ramifiés** : chaînes latérales qui abaissent la viscosité et modifient la solubilité.

**Oligomères cycliques** : formés par cyclisation intramoléculaire, sans groupes terminaux libres, modifiant radicalement leur réactivité chimique.<sup>17</sup>



**Figure I.3** : Représentation schématique des trois topologies principales des oligomères

#### 5.3 Classification selon l'origine

**Oligomères naturels** : molécules biologiques telles que les oligosaccharides ou les courts segments peptidiques, extraits de ressources renouvelables.

**Oligomères synthétiques** : produits par polymérisation contrôlée (radicalaire, ionique ou par étapes) pour l'industrie des résines et revêtements.<sup>18</sup>

<sup>15</sup>Odian, G. (2004). Principles of Polymerization (4th ed.). John Wiley & Sons, pp. 1–18.

<sup>16</sup>Matyjaszewski, K., & Davis, T. P. (2003). Handbook of Radical Polymerization. Wiley-Interscience, pp. 55 & 480.

<sup>17</sup>Odian, G. (2004). Principles of Polymerization (4th ed.). John Wiley & Sons, pp. 1–18.

<sup>18</sup>Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press.

## 5.4 Classification selon la nature des unités

**Homo-oligomères** : répétition d'une seule espèce de monomère, régularité structurale maximale.<sup>19</sup>

**Co-oligomères** : deux types de monomères ou plus, combinant leurs propriétés (ex.: hydrophilie et hydrophobicité).<sup>20</sup>

## 6. Comparaison oligomère / polymère

Le tableau suivant synthétise les principales différences physicochimiques entre oligomères et polymères :

**Tableau 1** : les principales différences physicochimiques entre oligomères et polymères

| Propriété                    | Oligomère                       | Polymère                        |
|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <b>Masse molaire</b>         | Faible (< 5 000 g/mol)          | Élevée (> 10 000 g/mol)         |
| <b>Tg</b>                    | Variable selon Mn               | Stable (plateau)                |
| <b>Viscosité</b>             | Faible à modérée                | Élevée                          |
| <b>Solubilité</b>            | Bonne dans solvants courants    | Variable, souvent limitée       |
| <b>Polydispersité (Đ)</b>    | Proche de 1 (monodisperse)      | Đ > 1 (polydisperse)            |
| <b>Mise en œuvre</b>         | Aisée (faible viscosité)        | Complexe (extrusion, etc.)      |
| <b>Applications typiques</b> | Revêtements, médicaments, OLED, | Plastiques, fibres, élastomères |

## 7. Méthodes de synthèse des oligomères

La synthèse d'oligomères repose sur le contrôle rigoureux de la cinétique de polymérisation pour limiter le degré de polymérisation (DPn).

### 7.1 Oligomérisation par addition

Elle concerne principalement les monomères vinyliques et nécessite des agents de transfert de chaîne ou des conditions spécifiques pour stopper la croissance prématurément.<sup>21</sup>

<sup>19</sup>Odian, G. (2004). Principles of Polymerization (4th ed.). John Wiley & Sons, pp. 1–18.

<sup>20</sup>Matyjaszewski, K., & Davis, T. P. (2003). Handbook of Radical Polymerization. Wiley-Interscience, pp. 55 & 480.

<sup>21</sup>Matyjaszewski, K. (2018). Architectural Control in Living Radical Polymerization. Progress in Polymer Science, 82, pp. 1–20.

### 7.2 Oligomérisation par condensation

Repose sur des réactions entre groupes fonctionnels (estérification, amidation). On utilise un excès d'un réactif ou des molécules monofonctionnelles pour bloquer les extrémités.<sup>22</sup>

### 7.3 Oligomérisation radicalaire

C'est la méthode la plus répandue, elle se déroule en trois étapes :

#### L'initiation

Décomposition d'un amorceur pour produire des radicaux libres ( $R\bullet$ ) qui attaquent la double liaison du monomère.

#### La propagation

Ajout successif d'unités monomères au radical de chaîne. On contrôle la température et la concentration en agent de transfert.

#### La terminaison

Combinaison ou dismutation entre radicaux, ou transfert de chaîne. Cette étape définit la longueur finale de l'oligomère.<sup>23</sup>

### 7.4 Oligomérisation catalytique

Utilise des complexes de métaux de transition ou des systèmes Ziegler-Natta pour contrôler l'insertion du monomère. Très utilisée pour la production d'alpha-oléfines linéaires à partir de l'éthylène.<sup>24</sup>

<sup>22</sup>Odian, G. (2004). Principles of Polymerization (4th ed.). Wiley-Interscience, pp. 39–54.

<sup>23</sup>Moad, G., & Solomon, D. H. (2006). The Chemistry of Radical Polymerization. Elsevier, pp. 156–172.

<sup>24</sup>Brito, P. S., et al. (2020). Catalytic Oligomerization of Ethylene: A Review. Journal of Organometallic Chemistry, 905, pp. 121–135.

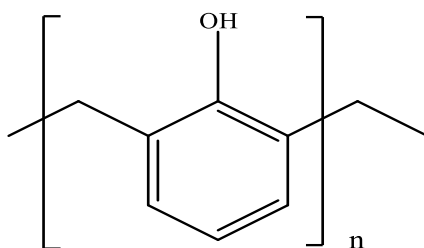
## B - les oligomères phénoliques

### 1. Historique

Les résines phénoliques, ou phénoplastes, sont des polymères thermodurcissables résultant de la polycondensation du phénol et du formaldéhyde, dont les propriétés varient selon le catalyseur et le ratio molaire des réactifs, permettant d'obtenir soit des Novolaques (thermoplastiques) soit des Résols (thermodurcissables) formant, après réticulation, un réseau tridimensionnel à haute résistance thermique et chimique <sup>25</sup>. Historiquement, cette chimie a évolué depuis la découverte fortuite de la Bakélite par Leo Baekeland, marquant l'entrée dans l'ère des plastiques industriels, jusqu'à l'élucidation de structures oligomériques cycliques distinctes, les calixarènes, qui s'écartent du désordre des réseaux **3D** pour offrir une précision géométrique au cœur de la chimie supramoléculaire <sup>26</sup>. Aujourd'hui, bien que ces matériaux restent incontournables dans l'industrie pour leur durabilité et leurs capacités d'isolation, la recherche contemporaine se concentre sur l'intégration de méthodes de "chimie verte" et de bio-phénols pour minimiser leur impact environnemental tout en conservant leurs performances mécaniques exceptionnelles <sup>27</sup>

### 2. Introduction

Les polymères phénoliques sont des polymères thermodurcissables obtenus par la réaction de polycondensation entre un phénol et un aldéhyde (le formaldéhyde). Contrairement aux thermoplastiques, ils forment un réseau tridimensionnel fortement réticulé, ce qui leur confère une grande stabilité thermique et une résistance chimique élevée. <sup>28</sup>



**Figure I.4 :** unité constitutive de répétition polymère phénolique

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

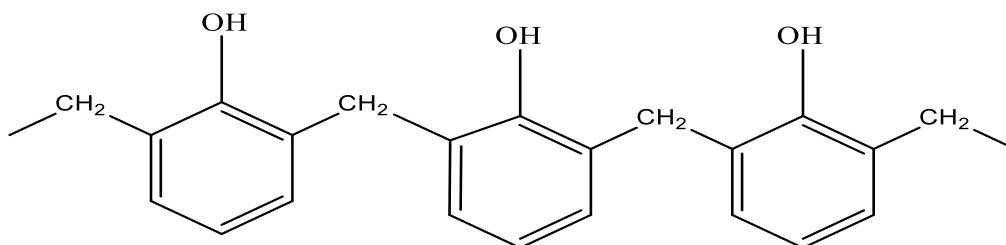
<sup>25</sup> Knop, A., & Pilato, L. A. (1985). Phenolic Resins: Chemistry, Applications, and Performance. Springer-Verlag p 1-15

<sup>26</sup> Gutsche, C. D. (1989). Calixarenes. Monographs in Supramolecular Chemistry. Royal Society of Chemistry 1-18

<sup>27</sup> Pizzi, A. (2006). Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding. Journal of Adhesion Science and Technology, 20(8), 829-846.

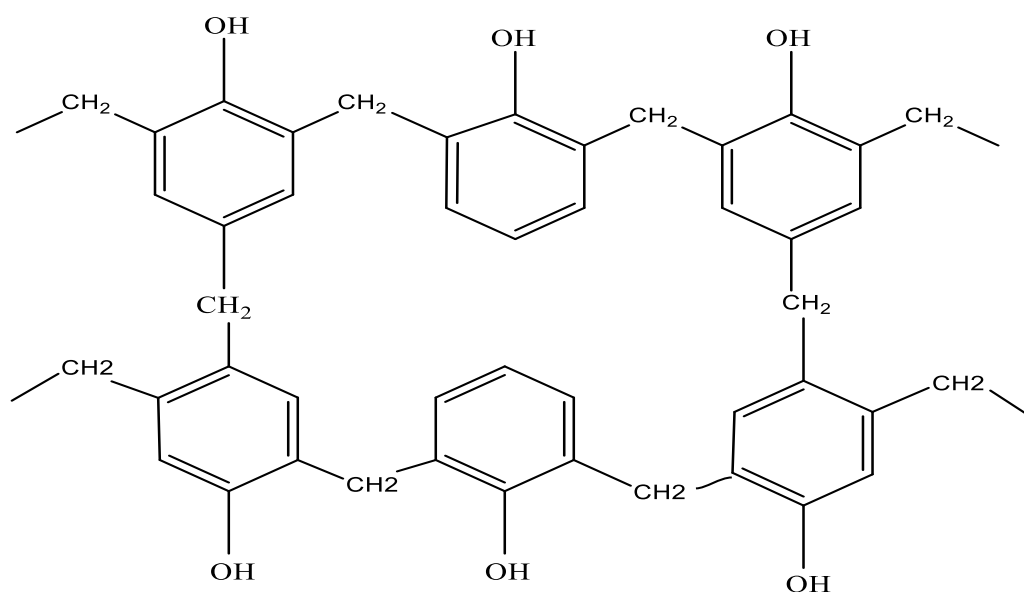
<sup>28</sup> Pilato, L. (2010). Phenolic Resins: 100 Years and Still Going Strong. Reactive and Functional Polymers, 70(11), 868-874.

Avec un rapport molaire inférieur à 1 et un catalyseur acide vous obtenu le novolaque, polymère thermoplastique qui peut être fondu et remodelé pour le chauffage car ils sont constitués de longues molécules linéaires.



**Figure I.5 :** structure du Novolaque

Après avoir continué à des cycles aromatiques des hydrogènes réactifs, les novolaques peuvent être mis à réagir d'avantage et convertis en polymères similaire au résol, ces derniers sont obtenus avec un rapport molaire supérieur à 1 et un catalyseur basique, polymères thermodurcissable par la structure du réseau, semblable à celle d'une novolaque.<sup>29</sup>



**Figure I.6 :** structure du résol

<sup>29</sup> Journal of applied science, vol 89 ,2003,2589-2596

## 3. Chimie de la Réactions phénol-formol :

La réaction phénol-formol correspond à une substitution électrophile en milieu acide comme en milieu alcalin où l'attaque sur la position para est favorisé par les solvants polaire et les conditions acide alors que l'attaque sur la position ortho est favorisé par le solvant apolaire dans le milieu alcalin.<sup>30</sup>

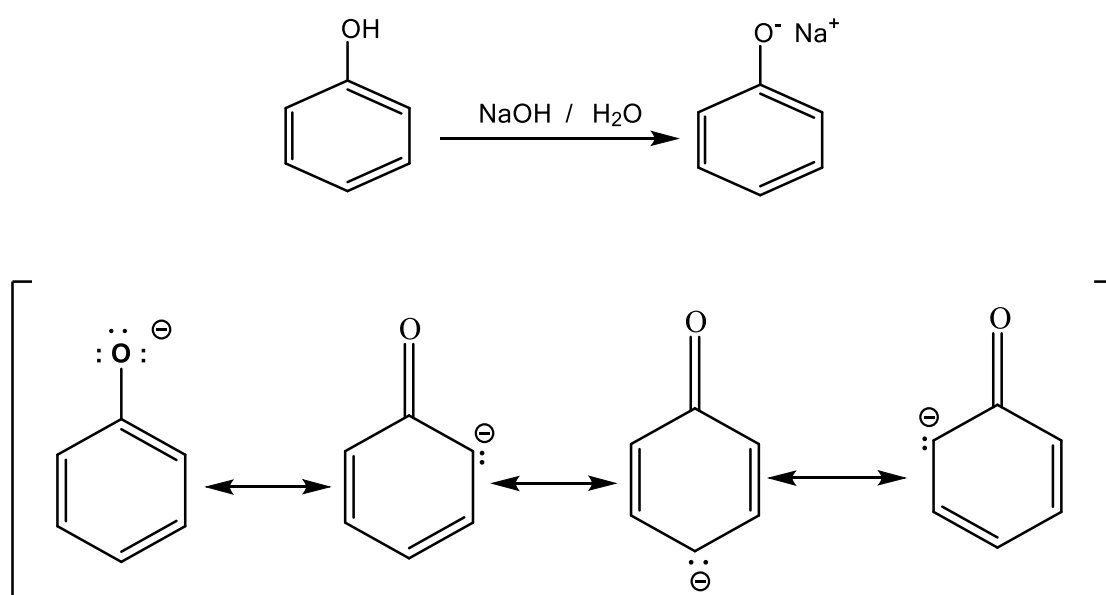
Les résines phénoliques sont habituellement faites à partir de la polymérisation de condensation du phénol et du formaldéhyde.<sup>31</sup>

### 3.1 phénol-formol à catalyse alcalin :

**Catalyseur inorganique :** NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH

Sont utilisés comme catalyseur en milieu alcalin, la réaction de l'hydroxyméthylation dans la solution de formaldéhyde est présentée sous la forme de méthylène glycol, le phénol réagit rapidement

- avec le milieu alcalin en formant l'ion phénoxyde qui est stabilisé par résonance (figure7)<sup>32</sup>



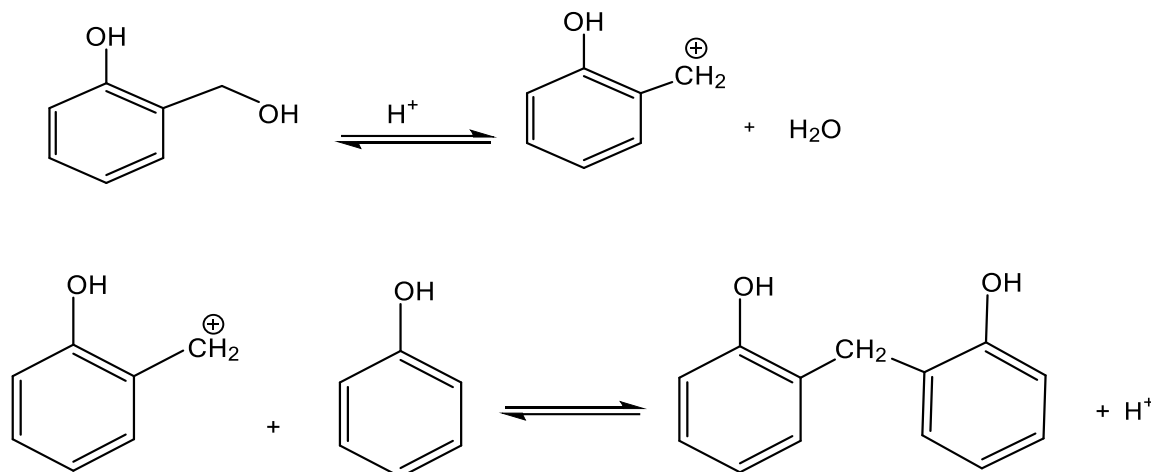
**Figure I.7 :** les formes mésomères du phénol

<sup>30</sup> J.M.G. Cowte polymers chemistry p 45 (1994)

<sup>31</sup> journal of applied polymer science, Vol.89,2589-2596(2003)

<sup>32</sup> R. Brückner - Mécanismes réactionnels en chimie organique, De Boeck Université (1999)

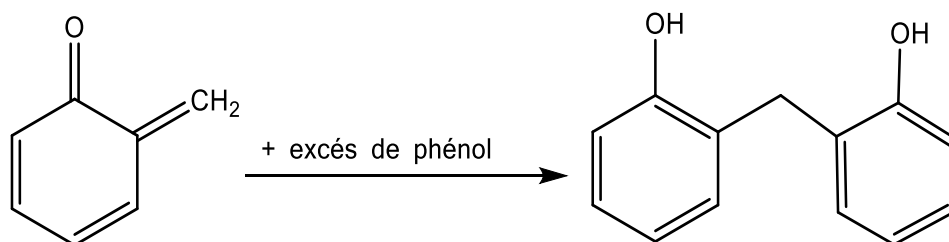
- L'alkylation du carbone dans l'ortho et para substitution se produit, la substitution en méta n'est exclusivement pas évidente (**figure I.8**)<sup>33 34</sup> Le phénol réagit avec le méthanal dans la réaction d'hydroxyméthylation. Celle-ci rappelle la condensation aldol mais ici l'équilibre de tautomérie est en faveur de la forme phénol qui est la plus stable en raison de son caractère aromatique



**Figure I.8** : Réaction d'Hydroxyméthylation en milieu alcalin

Le composé obtenu dans la réaction d'hydroxyméthylation peut perdre de l'eau par chauffage. On obtient un intermédiaire appelé quinométhane. La réaction qui implique les positions ortho et para est catalysée par les ions  $H^+$  ou  $OH^-$ .

Le composé précédent réagit facilement avec un excès de phénol selon une réaction de type Michaël (addition conjuguée sur un composé carbonyle  $\alpha, \beta$  insaturé)<sup>35</sup>



**Figure I.9** : réaction de type Michaël

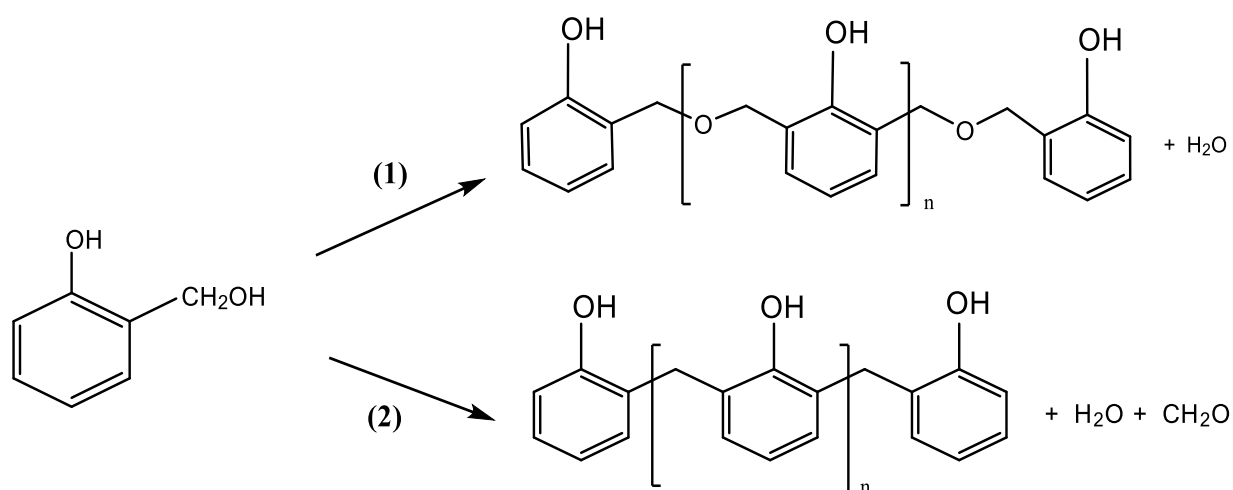
<sup>33</sup> Jones, R.T.J Polym Sci Part A ; polym Chem (1985), 21,1801.

<sup>34</sup> Markovic, S ; Dunjic, B. ; Zlatanovic, A. ; Djonlagic, J.J Appl polym Sci( 2001),81

<sup>35</sup> Cours de chimie générale et organique - G. Dupuis - Lycée Faidherbe de LILLE (2001)

## 3.1.a Formation de pré polymère en milieu alcalin :

À température entre (60°C à 100°C) dans un milieu alcalin et à pH élevée, deux réactions de condensation sont possibles<sup>36</sup>. (Figure I.10)



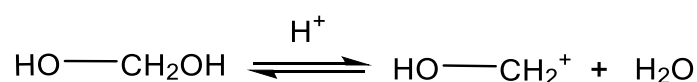
**Figure I.10:** formation du résol (prépolymère)

## 3.2 phénol-formol à catalyse acide :

**Catalyseurs acides :** HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ils proviennent de la condensation du méthanol (formol) sur un cycle phénolique, la réaction est une substitution électrophile en ortho / para sur un aromatique activé, on peut résumer le mécanisme ainsi :

### 3.2.1 Formation de pré polymère en milieu acide (novolaque)

- En milieu acide la protonation du formol donne un électrophile <sup>37</sup>

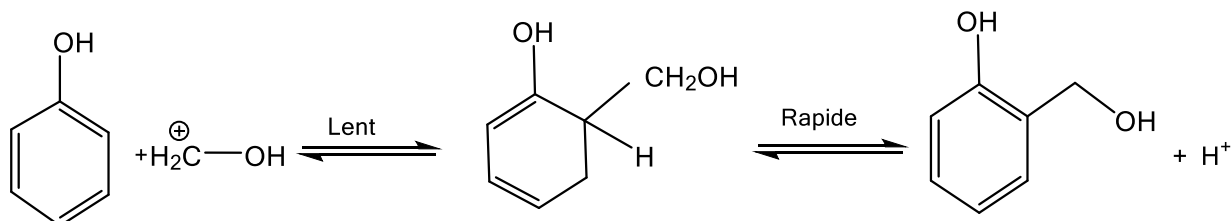


**Figure I.11 :** protonation du formol

<sup>36</sup> Mark; Bakales; Overberger; Menges. Phenolic Resins. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. John Wiley & Sons: New York, (1988). Vol. 11.

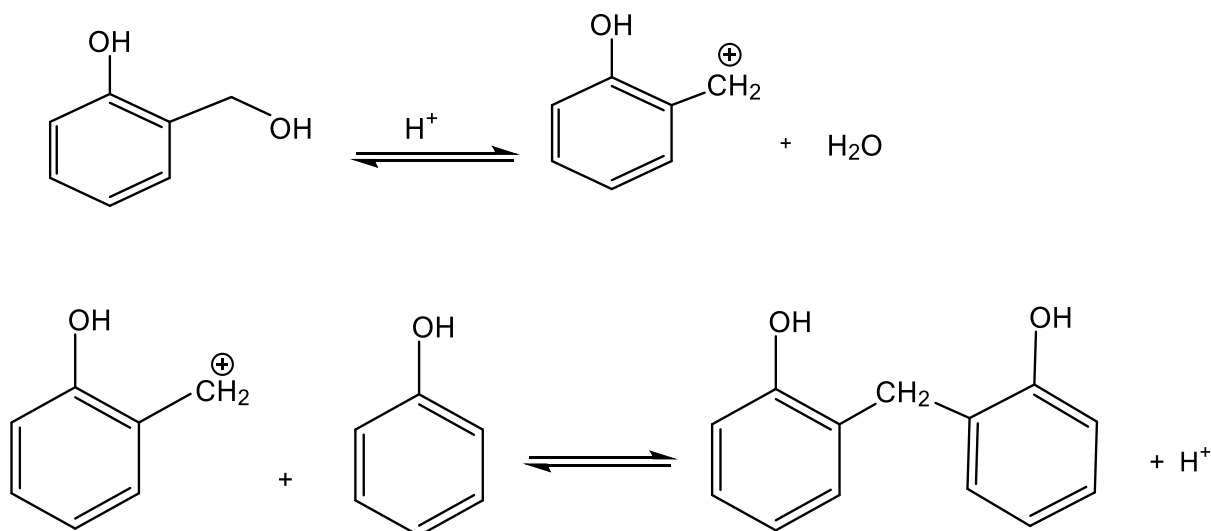
<sup>37</sup> Knop, A.; Pilato, L. A. Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1985)

- Condensation de l'électrophile sur le phénol donnant un alcool benzénique



**Figure I.12 :** formation de l'alcool benzénique

- Le groupe méthylol est instable dans les conditions acides, il se condense sur une autre molécule de phénol (**figure I.13**)



**Figure I.13 :** Réaction d'Hydroxyméthylation en milieu acide

#### 4 polymères phénoliques cycliques :

##### 4.1 Généralités sur la chimie supramoléculaire :

Les récepteurs moléculaires sont des architectures dont les atomes sont maintenus par des liaisons covalentes. Ces espèces sont capables de fixer sélectivement des substrats ioniques ou moléculaires (ou les deux) au moyen d'interactions intermoléculaires diverses, aboutissant à un assemblage d'au moins deux entités appelé « supermolécule » ou complexe.<sup>38</sup>

<sup>38</sup> J. M. Lehn, A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach, eds., VHCA Bashel/VCH, Weinheim, 1992, 447

Pour la formation de supermolécules, les deux parties impliquées (récepteur et substrat) dans l'association doivent se reconnaître spécifiquement, tout comme une clé et une serrure doivent s'ajuster (**Figure 14**). Cet ajustement résulte de la complémentarité de forme, de taille et de charge entre le substrat et le récepteur<sup>39</sup>. La formation de ces espèces découle d'interactions non-covalentes et réversibles telles que les liaisons de coordination, les interactions électrostatiques, les contacts de van der Waals, la liaison hydrogène etc



**Figure I.14 :** Modèle de clé et serrure d'Emile Fischer

Ces phénomènes d'association moléculaire sont des points de repère et sources d'inspiration pour la chimie des interactions intermoléculaires : **la chimie supramoléculaire**<sup>40</sup>

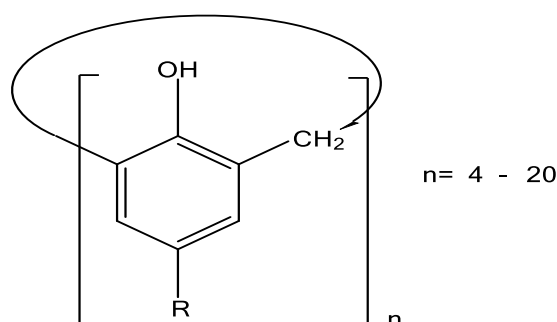
L'essor de cette chimie et les applications qui en découlent, motivent, depuis plusieurs décennies, un grand nombre de chimistes, en particulier les équipes spécialisées dans la chimie des calix[n]arènes

## 4.2 Les Calixarènes:

### 4.2.1 Définition :

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

Ces macrocycles sont obtenus par condensation phénol-formaldéhyde en milieu basique. Ils présentent une région hydrophile au niveau des groupements hydroxyles et une cavité hydrophobe entre les noyaux benzénique. Leur formule générale présentée dans la **figure I.15**



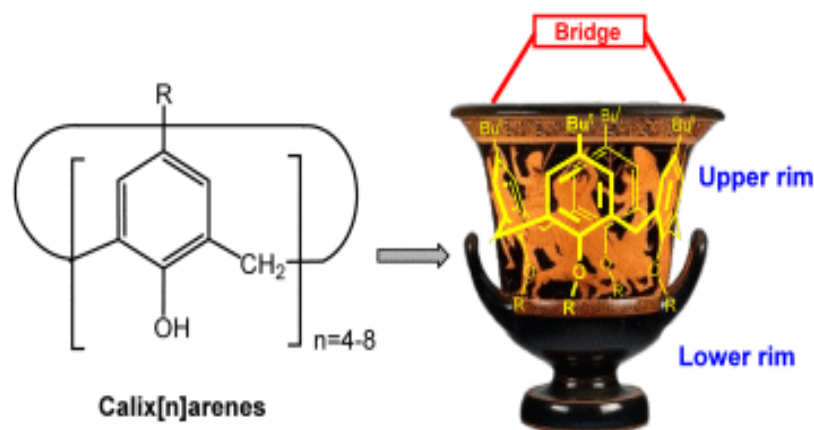
**Figure I.15 :** Formule générale des calix[n]arènes

<sup>39</sup> E. Fischer, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1894, 27, 2985

<sup>40</sup> J. M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1988, 27, 88.

Leur structure est comparable à un "vase" ou une "coupe". On y distingue trois régions clés :

- **Le bord supérieur (Upper Rim)** : Constitué par les positions *para* des cycles phénoliques.
- **Le bord inférieur (Lower Rim)** : Défini par les groupements hydroxyles (-OH).
- **La cavité (Annulus)** : Un espace central hydrophobe capable d'accueillir des molécules hôtes.<sup>41</sup>



**Figure I.16** : représente forme calixarène

### 4.2.2 Histoire des calixarènes :

La réaction de condensation du phénol sur le formaldéhyde est décrite pour la première fois par Adolphe Von Baeyer<sup>42</sup> : il obtient une résine phénolique dure et cristalline qu'il n'arrive pas à caractériser. Cette voie a permis à Léo Baekeland de synthétiser la Bakélite en 1907, qui est le premier plastique synthétique utilisé comme isolant électrique et thermique et aussi pour la fabrication d'objets moulés<sup>43</sup>.

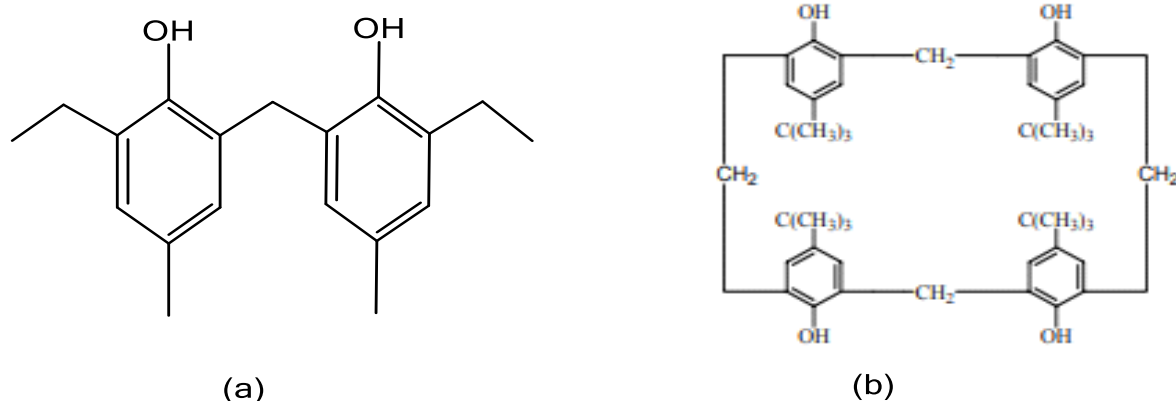
En 1942, Zinke et Ziegler<sup>44</sup> ont contrôlé la condensation du formaldéhyde avec différents phénols para-alkylés en présence de soude aqueuse. Cette opération a permis la synthèse de polymères linéaires (**Figure I .17 (a)**) plus faciles à étudier que les produits de condensation du phénol non substitué.

<sup>41</sup> Asfari, Z., & Vicens, J. (1995). *Les Calixarènes*. L'Actualité Chimique, n° 196, pp. 10-18.

<sup>42</sup> A. Zinke, E. Ziegler, Chem. Ber., 1944, 77, 264

<sup>43</sup> A. Zinke, G. Zigeuner, K. Hössinger, G. Hoggmann, Monatsh, 1948, 77, 438

<sup>44</sup> C. D. Gutsche, B. Bhawan, M. Leonis, D. Stewart, Org. Synth., 1990, 68, 238



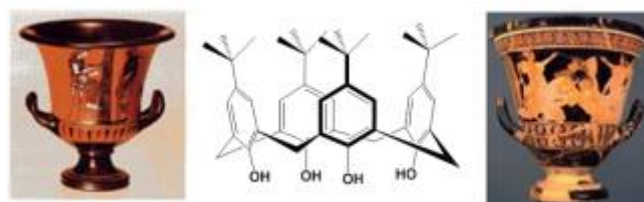
**Figure I.17** : Polymère obtenu après condensation de formaldéhyde avec le phénol para-alkylé **(a)** ; Première structure du p-tert-butylcalix[4]arène proposée par Zinke et Ziegler **(b)** <sup>45</sup>

Après deux années de recherche, ils ont obtenu pour la première fois un solide cristallin présentant un point de fusion supérieur à celui de la résine formée par condensation du para-tertbutylphénol avec le formaldéhyde. Ainsi, Zinke et Ziegler ont proposé une structure tétramérique cyclique **(Figure I.17 (b))** <sup>44</sup>

Le développement de cette chimie n'a eu lieu que dans les années 80 avec les travaux de C. D. Gutsche <sup>46</sup> principalement. Ce dernier a montré que la condensation du formaldéhyde avec le palkylphénol conduit à la formation de macrocycles de tailles différentes isolables sous forme de tétramère, hexamère et octamère essentiellement <sup>47</sup>

### 4.2.3 Nomenclature :

Gutsche introduit alors le terme "calixarène" pour le tétramère cyclique par analogie avec la forme d'un vase grec connu sous le nom Calice **(Figure I.18)**. Le préfix "calix" provient du grec et signifie calice (en latin calix) et le suffixe "arène" indique la présence des noyaux aromatiques <sup>48</sup>



**Figure I.18** : Origine du terme 'calixarène' : analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec "calix crater"

<sup>45</sup> A. Zinke, G. Zigeuner, K. Hössinger, G. Hoggmann, Monatsh, 1948, 77, 438

<sup>46</sup> C. D. Gutsche, B. Bhawan, M. Leonis, D. Stewart, Org. Synth., 1990, 68, 238

<sup>47</sup> J. H. Munch, C. D. Gutsche, Org. Synth., 1990, 68, 243

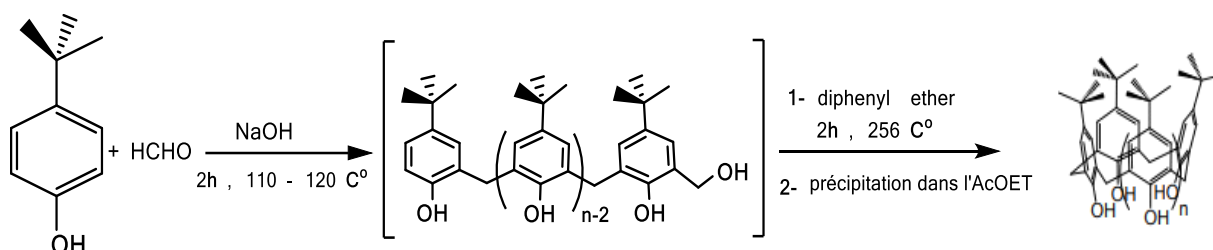
<sup>48</sup> C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, J. Org. Chem., 1978, 48, 4905

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

### 4.2.3 Synthèse du calix [4] arène :

- Synthèse en une seule étape : Condensation**

Cette synthèse en une étape a été principalement décrite par Gutsche<sup>49</sup>. C'est une méthode à catalyse basique (**Figure 18**), elle consiste à mettre en présence du p-t-butyl-phénol, du formaldéhyde à 37% et 0.03 à 0.04 équivalents de NaOH. Le mélange porté à 110-120°C, donne un précurseur contenant un mélange d'oligomères linéaires de p-tert-butyl-phénol. Ce mélange est chauffé dans le diphenyl-éther à 259°C pendant 2 heures pour donner, après refroidissement et recristallisation, un mélange d'oligomères cycliques possédant de 4 à 8 unités phénoliques avec une majorité de tétramère<sup>50</sup>



**Figure I.19** : Synthèse en une étape de p-tert-butylcalix[4]arène

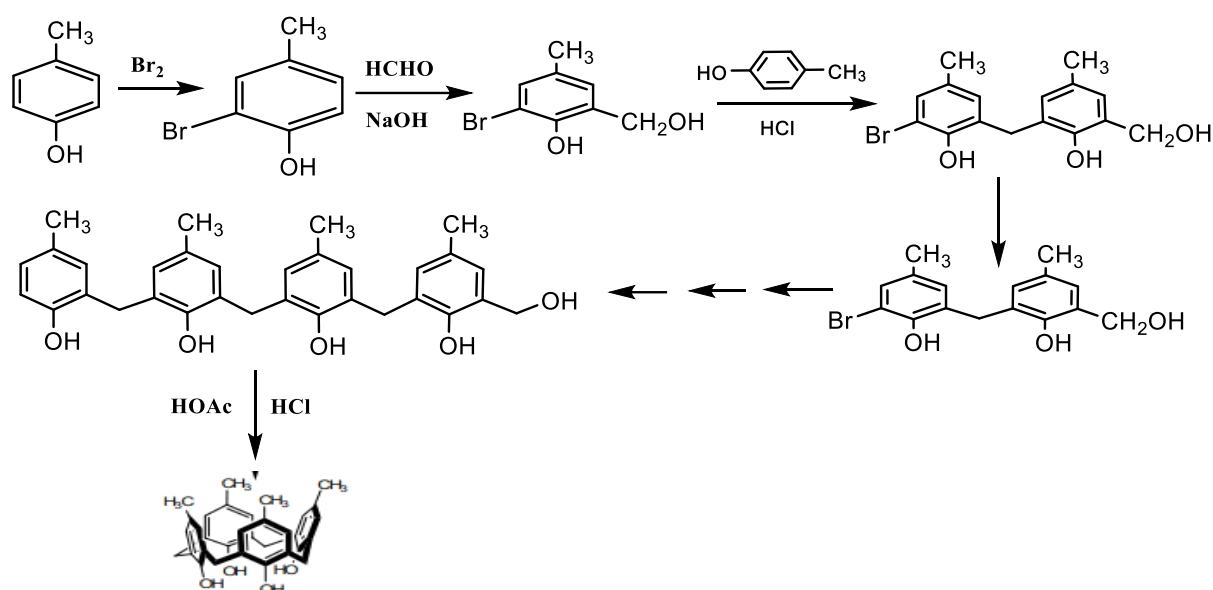
- Synthèse plusieurs étapes**

**Synthèse plusieurs étapes** Ces méthodes donnent des rendements, plus faibles que la synthèse dite en seule étape. Toutefois, elles permettent l'accession 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<sup>51</sup> procédant par additions successives de nouvelles unités sur des chaînes linéaires. Ils font intervenir un o-bromométhyl-phénol condensé sur d'autres phénols (**Figure19**), avant de terminer la cyclisation de la molécule avec un rendement de 28%

<sup>49</sup> C.D. Gutsche, M. Iqbal, D. Stewart; "Calixarenes. 18. Syntheses Procedures for p-tert-butylcalix[4]arenes"; J. Org. Chem. 1986, 51, 742-745

<sup>50</sup> J.H. Munch, C.D. Gutsche; "p-tert-butylcalix[8]arene"; Org. Synth. 1990, CV 8, 88

<sup>51</sup> A.C. Davis, B.T. Hayes, R.F. Hunter; "Phenol-formaldehyde and Allied Resins VI. Rational Synthesis of a cyclic Tetranuclear p-Cresol Novolak"; J. Appl. Chem. 1957, 7, 521-528



**figure I.20 :** Synthèse plusieurs étapes de calix[4]arènes selon Hayes et Hunter

## 4.2.4 Fonctionnalisation des calixarènes :

Les calix[4]arènes sont le plus souvent utilisés, comme plate-forme pour la construction d'édifices supramoléculaires. Le p-tert-butylcalix[4]arène, en dépit de son architecture cyclique attrayante, présente peu d'aptitude à la reconnaissance moléculaire<sup>52 53</sup> du fait de la petite taille de sa cavité.

De ce fait, de nombreuses modifications chimiques ont été effectuées. Les deux sites qui sont chimiquement les plus modifiés sont :

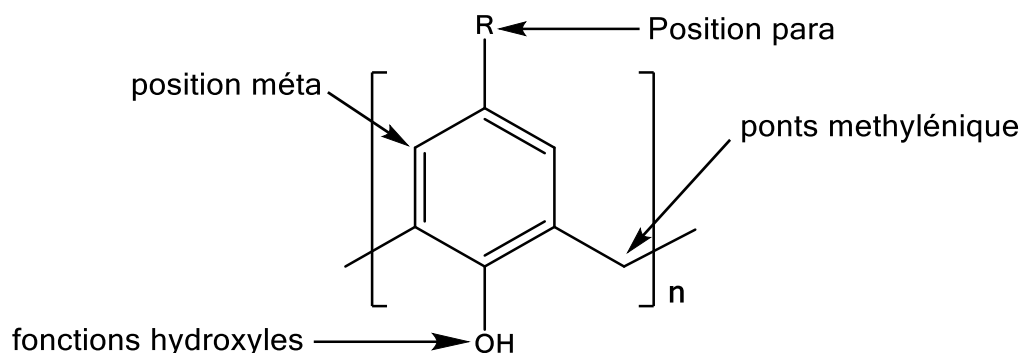
- les positions para, pour les substitutions électrophile ( $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COCH}_3$ , Br, CN,  $\text{COOH}$ )
- Les positions hydroxyles par estérification ou éthérification ( $\text{OC(O)R}$ ; OR).

Le calix[4]arène peut également subir des modifications, au niveau des ponts méthyléniques et des positions méta des noyaux aromatiques (**Figure I.21**). Ces modifications se font par synthèse multi-étape<sup>54</sup>

<sup>52</sup> G. D. Andreetti, R. Ungaro, A. Pochini; J. Chem. Soc.; Chem. Commun. 1979, 22, 1005-1007

<sup>53</sup> R. Ungaro, A. Pochini, G.D Andreetti, P. Domiano; J. Chem. Soc, Perkin Trans. II 1985, 197.

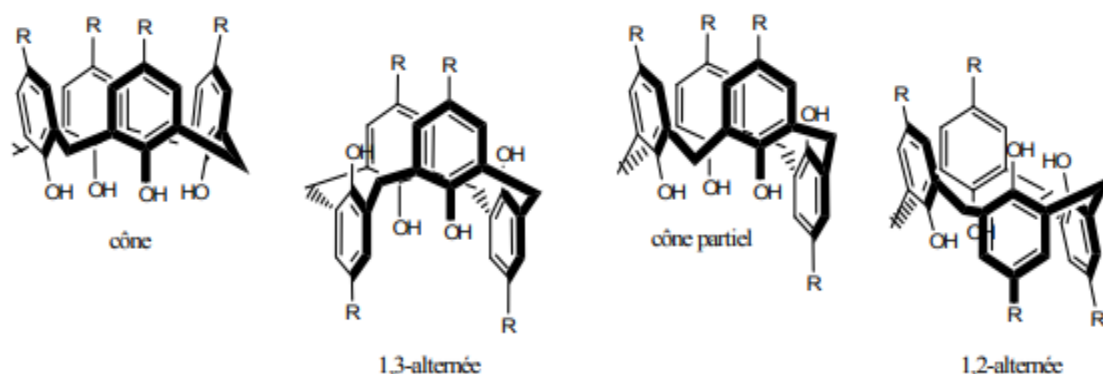
<sup>54</sup> W. Verboom, P.J. Bodewes, G. van Essen, P. Timmerman, G.J. van Hummel, S. Harkema, D.N. Reinhoudt; Tetrahedron 1995, 51, 499-512.



**Figure I.21 :** Sites fonctionnalisables sur un calixarènes

### 4.2.5 Conformation des calix[4]arène :

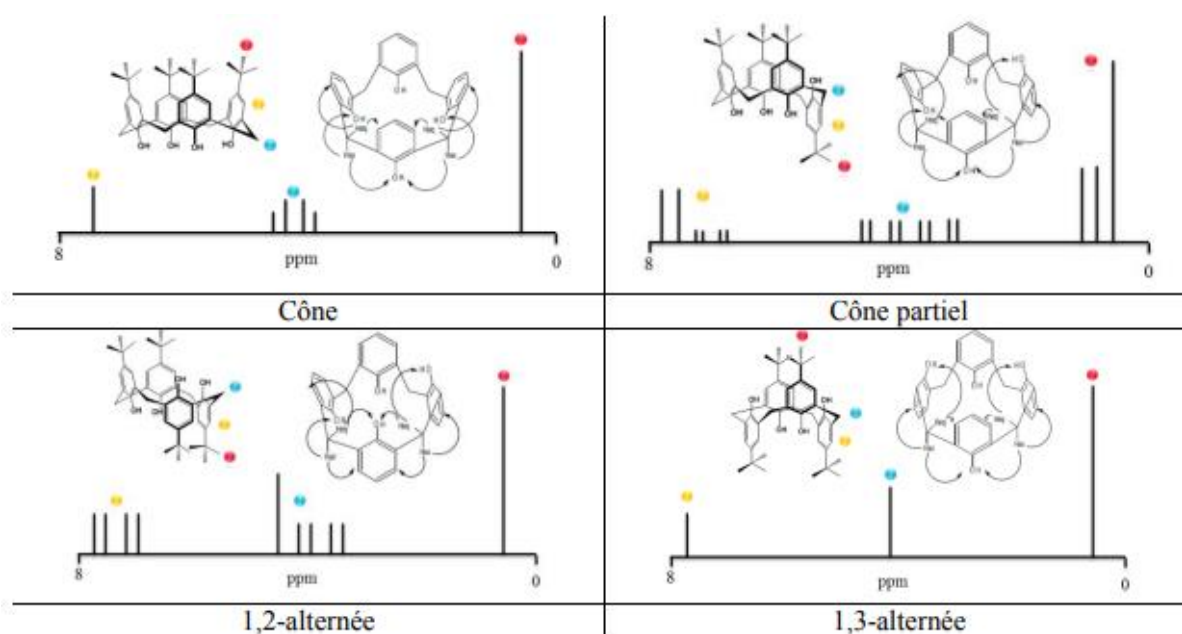
Les calixarènes, à cause de la rotation des phénols autour de l'axe de la liaison  $\sigma$  des ponts méthyléniques, montrent, à température ambiante ou plus élevée, une mobilité conformationnelle en solution. Le calix[4]arène présente quatre conformations limites différentes appelées cône, cône partiel, 1,2-alternée et 1,3-alternée<sup>55</sup> ( **figure I.22**)



**Figure I.22 :** Représentation des conformères du calix[4]arène

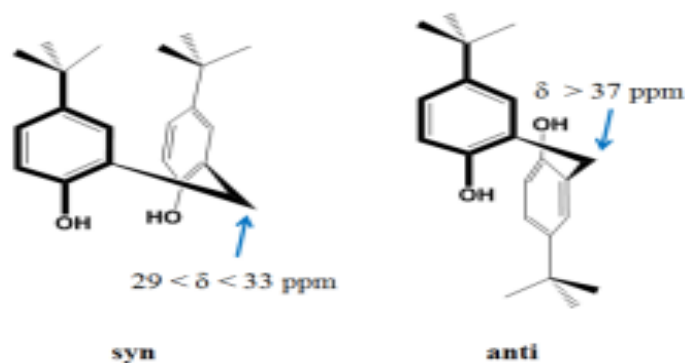
En solution, à température ambiante, la RMN  $^1\text{H}$  permet de distinguer entre les quatre conformations par les signaux correspondants aux ponts méthyléniques, des fonctions hydroxyde ou bien aux groupements tert-butyl (**Figure I. 23**)

<sup>55</sup> Massimba Dibama, H. (2010). *Calixarènes et composés apparentés à propriétés anti-infectieuses*. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, France.p20



**Figure I.23 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  pour chaque conformation du p-tert-butylcalix[4]arène

Mendoza <sup>56</sup> a montré que le déplacement chimique des ponts méthyléniques est différent en RMN du  $^{13}\text{C}$  à cause de l'orientation des phénols (**Figure 23**). Ainsi, lorsque les deux phénols sont orientés dans le même sens (syn), le déplacement chimique d'Ar-CH<sub>2</sub>-Ar se situe entre 29- 33 ppm et lorsque l'orientation est anti, le déplacement chimique est supérieur à 37 ppm.



**Figure I.24 :** Déplacements chimiques en RMN  $^{13}\text{C}$  de l'atome de carbone du pont méthylénique du calix[4]arène

<sup>56</sup> C. Jaime, J. De Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto, C. Sanchez, J. Org. Chem., 1991, 56, 3372

Dans le cas où les groupements hydroxyles sont substitués par des alkyles, la conformation dépend de la nature de la chaîne alkyle. Un mélange de conformations est habituellement obtenu si la chaîne alkyle présente plus de deux atomes de carbones et les isomères dans ce cas, ne sont plus interconvertibles.<sup>57</sup> La nature de la conformation obtenue dépend de nombreux facteurs comme le solvant, la nature de la base utilisée lors de la synthèse, la température et la nature des substituants, nous verrons cela en détail dans la section consacrée à la synthèse des différents composés.

À l'état solide, tous les calix[4]arènes adoptent la conformation cône lorsque les groupement hydroxyles ne sont pas substitués à cause de l'établissement de liaisons hydrogènes intramoléculaires.<sup>58</sup>

### 4.2.6 Applications des calixarènes

#### 4.2.6.1 Traitement des eaux (adsorption)

Dans le domaine du traitement des eaux, la rétention (ou l'élimination) des colorants par les polymères repose sur des mécanismes d'**adsorption**. Les colorants industriels (comme le Bleu de méthylène, le Rouge de méthyle ou le Réactif Orange) sont souvent des molécules organiques complexes, stables et toxiques, que les polymères peuvent fixer ou bloquer grâce à leur structure.

Voici les principaux mécanismes chimiques, les types de polymères utilisés et les techniques appliquées :

- **Interactions Électrostatiques** : C'est le mécanisme principal. Les colorants sont souvent ioniques (anioniques ou cationiques). Un polymère portant des charges positives (ex: fonctions amine  $-NH_3^+$  retiendra efficacement les colorants anioniques (acides). Inversement, un polymère chargé négativement (ex: fonctions carboxylate  $-COO^-$  ou sulfonate) retiendra les colorants cationiques (basiques) comme le Bleu de méthylène.<sup>59,60</sup>
- **Liaisons Hydrogène et Liaisons de Van der Waals** : Les groupements hydroxyles ( $-OH$ ) ou amides des polymères interagissent avec les hétéroatomes (O, N, S) ou les cycles aromatiques des colorants.<sup>61</sup>

<sup>57</sup> L. C. Groenen, J. D. Van Loon, W. Verboom, S. Harkema, A. Casnati, R. Ungaro, A. Pochini, F. Ugozzoli, D. N. Reinhoudt, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 2385.

<sup>58</sup> G. D. Andreotti, R. Ungaro, A. Pochini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 1005.

<sup>59</sup> Wang, S., & Boyjoo, Y. (2005). *A review of enhanced operational performance of chitosan-based adsorbents for dye removal*. Carbohydrate Polymers, 62(3), 291-298

<sup>60</sup> Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). *Biomass-derived waste materials as potential low-cost adsorbents for dye removal: Reviews and perspectives*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(1), 210-230

<sup>61</sup> Zhu, H. Y., Jiang, R., & Xiao, L. (2009). *Adsorption of an anionic dye onto chitosan/PEO blend membranes*. Carbohydrate Polymers, 76(2), 208-214

- **Interactions  $\pi$ -  $\pi$  :**

Ce mécanisme est d'une importance capitale pour la rétention des colorants hautement aromatiques (qui possèdent plusieurs cycles benzéniques ou naphthaléniques conjugués).

Il s'agit d'une interaction non covalente qui se produit entre les nuages électroniques  $\pi$  des cycles aromatiques du polymère (par exemple, les cycles phénoliques les motifs styréniques ou certains réseaux de polymères synthétiques réticulés) et les nuages  $\pi$  déficients ou riches en électrons des cycles du colorant.

Cet empilement (souvent de type *face-to-face* ou *edge-to-face*) permet une forte rétention, très stable, même en présence d'une force ionique élevée (milieu salin) qui affaiblit normalement les interactions électrostatiques.<sup>62</sup>

#### 4.2.6.2 Activités antibactérienne des polymères linéaire et cyclique

Il ya différent types d'antibactériens, tel des produits chimique qui agissent sur les micro-organismes certain ont un large champ d'actions. Ceci implique la nécessité de protéger l'eau, il faut traiter que ce soit pour produire une eau propre à la consommation ou à des usages industriels ou pour limité les rejets (polluants) dans le milieu naturel

##### **a polymères antibactériens :**

Sous le terme de matériaux antibactérien sont regroupées différentes molécules d'origine biologique, ou de synthèse

Les désinfectants sont des agents antimicrobiens chimique dont la toxicité est brutale un peu sélective vis-à-vis des cellules eucaryote et procaryote .Leur emploi est donc limité soit à un usage externe in vivo (antiseptique) soit à une désinfection des surfaces inertes ( désinfectants ) **Duval J ;1989**

##### **b Mode d'action des polymères antibactériens :**

L'activité antibactérienne des antibiotiques s'exercent à travers cinq modalités, en fonction des molécules<sup>63</sup> :

- Inhibition de la synthèse de la paroi bactérienne
- Inhibition de la synthèse protéique
- Inhibition de la synthèse des acides nucléique (ADN ; ARN)
- Modification de la perméabilité des membranes
- Inhibition de voies métabolique particulières

<sup>62</sup> Sun, X., Liu, J., & Li, B. (2015). *Adsorption of methylene blue on eco-friendly lignin-based hydrogels*. RSC Advances, 5(67), 54641-54649

<sup>63</sup> L.M.Prescott,J.Harley ;Microbiologie biologie moléculaire Manuels d'enseignement Ed Bruxelles De Boeck , (2003)

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

C'est à dire l'étude de l'effet des fonctions (-OH et -COOH) des résines synthétisées vis-à-vis les bactéries (*Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*)

### C -Introduction à la chimie verte

#### 1. Émergence et Concept Fondamental

La chimie verte, définie pour la première fois de manière formelle au début des années 1990, représente un changement de paradigme dans la conception des produits chimiques. Contrairement aux approches traditionnelles de remédiation (traitement des déchets « en bout de chaîne »), elle préconise une approche préventive dès la phase de conception moléculaire. Selon l'ouvrage fondateur de **Anastas et Warner (1998)**, cette discipline repose sur l'application d'un ensemble de principes visant à réduire, voire éliminer, l'usage ou la génération de substances nocives pour l'environnement et la santé humaine.<sup>64</sup>

#### 2. Mise enjeux Environnementaux et Industriels

L'intégration de la chimie verte dans la recherche académique et industrielle répond à une nécessité urgente de durabilité. Le succès de cette approche ne repose pas uniquement sur des considérations éthiques, mais sur sa capacité à améliorer l'efficacité économique des procédés. En minimisant les pertes de matière et en optimisant l'utilisation de ressources renouvelables, la chimie verte transforme les contraintes environnementales en opportunités d'innovation technologique, particulièrement dans la synthèse organique fine.<sup>65</sup>

#### 3. Métriques de Performance Écologique

Le Métafacteur E (E-factor) est un indicateur quantitatif permettant d'évaluer l'efficacité environnementale d'une réaction chimique. Il se définit comme le rapport de la masse totale des déchets produits à la masse du produit final obtenu. Plus sa valeur est faible, plus le procédé est considéré comme respectueux de l'environnement. Cet outil permet une comparaison objective entre différents protocoles de synthèse, et intègre dans son calcul l'ensemble des matières utilisées, y compris les solvants et les agents auxiliaires.<sup>66</sup>

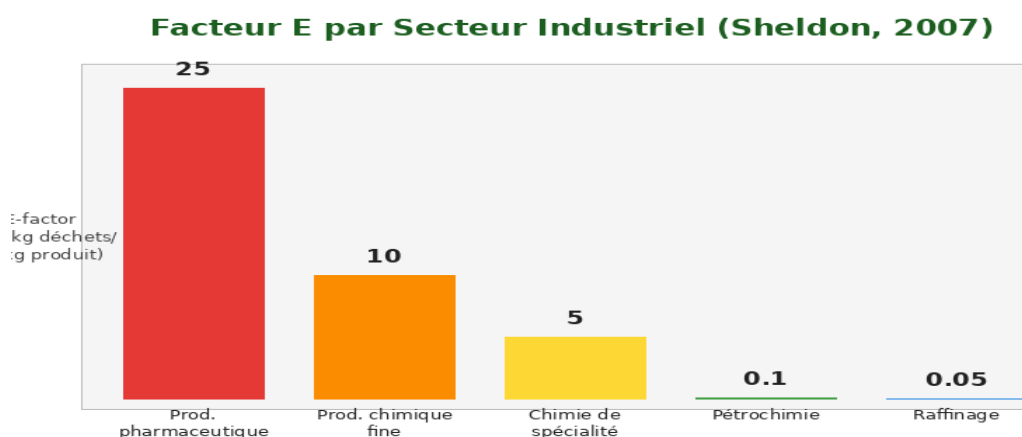
Pour quantifier le caractère « vert » d'une réaction chimique, plusieurs indicateurs ont été introduits. L'un des plus influents est le facteur environnemental (E-factor), développé par Sheldon (2007), qui mesure la quantité de déchets générés par kilogramme de produit fini. Ce paramètre, couplé à l'économie d'atomes, permet aux chimistes d'évaluer objectivement

<sup>64</sup>Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, p. 11.

<sup>65</sup>Anastas, P. T., & Kirchhoff, M. M. (2002). Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35(9), 686–694.

<sup>66</sup>Sheldon, R. A. (1992). *Organic synthesis — past, present and future*. *Chemistry & Industry*, 23, 903–906.

l'efficacité d'un protocole de synthèse et de favoriser les voies qui minimisent les sous-produits inutiles, un aspect crucial pour le développement de nouveaux matériaux.<sup>67</sup>



**Figure I.25 :** Facteur E par secteur industriel. Source : Sheldon (2007).

#### 4. Cadre Réglementaire et Normalisation (IUPAC)

La reconnaissance internationale de la chimie verte a été consolidée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). Les travaux de **Tundo et al. (2000)** ont permis de normaliser les définitions et les protocoles de synthèse afin de fournir un cadre rigoureux aux chercheurs. Cette standardisation facilite la transition de la recherche

fondamentale vers des applications industrielles sécurisées, en mettant l'accent sur l'utilisation de solvants alternatifs et de catalyseurs sélectifs.<sup>68</sup>

#### 5. Historique et Évolution de la Chimie Verte

##### [1] : Eveil de la conscience environnementale (Années 1960–1980)

L'origine de la chimie verte remonte à une prise de conscience mondiale face aux impacts dévastateurs des activités industrielles sur les écosystèmes. Ce mouvement a été catalysé par la publication de l'ouvrage phare de **Rachel Carson**, *Silent Spring* (1962), dénonçant les dangers des pesticides.<sup>69</sup> Durant les décennies suivantes, une série de catastrophes chimiques majeures, notamment à Seveso (1976) et Bhopal (1984), a poussé la communauté scientifique et les régulateurs à repenser la sécurité et la toxicité des procédés chimiques industriels.

<sup>67</sup>Sheldon, R. A. (2007). *The E factor: fifteen years on*. *Green Chemistry*, 9(12), 1273–1283.

<sup>68</sup>Tundo, P., et al. (2000). *Synthetic pathways and processes in green chemistry*. *Pure and Applied Chemistry*, 72(7), 1207–1228.

<sup>69</sup>Carson, R. (1962). *Silent Spring*. Houghton Mifflin.

### [2] : Emergence du concept institutionnel (1990–1991)

Le concept formel de « Green Chemistry » a été introduit au début des années 1990, principalement par l'Agence américaine de protection de l'environnement (US EPA). En 1991, sous l'impulsion de **Paul Anastas**, l'EPA lance le programme « Alternative Synthetic Pathways for Pollution Prevention ». Ce programme marquait un changement de paradigme : au lieu de traiter les déchets en fin de chaîne (*end-of-pipe treatment*), la priorité était désormais donnée à la prévention de la pollution dès la conception de la réaction chimique.<sup>70</sup>

### [3] : Formalisation des 12 Principes (1998)

L'année 1998 constitue le véritable tournant scientifique avec la publication de l'ouvrage de référence de **Paul Anastas et John Warner**. Ils y théorisent les **12 principes de la chimie verte**, offrant ainsi aux chimistes organiciens un cadre méthodologique précis pour évaluer le caractère durable de leurs recherches. Ces principes incluent notamment l'économie d'atomes, l'utilisation de ressources renouvelables et la réduction des étapes de dérivation.<sup>71</sup>

### [4] : Introduction des métriques de performance (1992–2007)

Parallèlement à la théorie, des outils quantitatifs ont été développés pour mesurer l'efficacité « verte » des synthèses. **Roger Sheldon** introduit en 1992 le concept de **Facteur E** (E-factor), qui comptabilise la masse de déchets produits par kilogramme de produit final. Plus tard, l'économie d'atomes (Atom Economy) vient compléter ces outils, permettant aux chercheurs d'orienter leurs travaux vers des réactions de type addition ou réarrangement, intrinsèquement moins polluantes.<sup>72</sup>

### [5] : Chimie Verte aujourd'hui et les nouveaux enjeux

Au XXI<sup>e</sup> siècle, la chimie verte s'est globalisée sous l'égide de l'IUPAC et s'intègre désormais dans le concept plus large de « Chimie Durable » (*Sustainable Chemistry*). Les recherches actuelles se concentrent sur la valorisation de la biomasse, l'utilisation de solvants alternatifs (fluides supercritiques, liquides ioniques) et le développement de la catalyse sélective. L'objectif ultime est de découpler la production de molécules complexes de la dépendance aux ressources fossiles.<sup>73</sup>

<sup>70</sup>Anastas, P. T., & Williamson, T. C. (1996). *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*. ACS Symposium Series.

<sup>71</sup>Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, p. 30.

<sup>72</sup>Sheldon, R. A. (2007). *The E factor: fifteen years on*. *Green Chemistry*, 9(12), 1273–1283.

<sup>73</sup>Horváth, I. T. (2018). *Introduction: Sustainable Chemistry*. *Chemical Reviews*, 118(2), 369–371.

### 6. Définitions Fondamentales de la Chimie Verte

#### 6.1 Approche philosophique et proactive

La chimie verte, également désignée sous le terme de « chimie durable », ne se définit pas comme une discipline isolée, mais plutôt comme une philosophie de recherche s'appliquant à tous les domaines de la chimie. Elle consiste en la conception, le développement et l'élaboration de produits et de procédés chimiques pour réduire ou éliminer l'usage et la génération de substances dangereuses pour la santé humaine et l'environnement (**Anastas & Warner, 1998**). Cette approche proactive se distingue de la chimie environnementale classique : alors que cette dernière étudie les polluants après leur émission, la chimie verte intervient à la source pour empêcher leur formation.<sup>74</sup>

#### 6.2 Optimisation de l'efficacité de synthèse

D'un point de vue technique, la définition de la chimie verte repose sur l'optimisation de l'efficacité de la synthèse. Elle privilégie l'utilisation de matières premières renouvelables (biomasse) plutôt que des ressources fossiles épuisables. L'un des piliers de cette définition est le concept de « l'économie d'atomes », qui stipule que la synthèse doit maximiser l'incorporation de tous les matériaux utilisés dans le produit final (**Trost, 1991**). Ainsi, un procédé est jugé « vert » non seulement par sa faible toxicité, mais aussi par sa capacité à ne générer que peu ou pas de sous-produits inutiles.<sup>75</sup>

#### 6.3 Définition institutionnelle IUPAC (cycle de vie)

La définition institutionnelle, adoptée par l'IUPAC, insiste sur le caractère global du cycle de vie des produits chimiques. Elle précise que la chimie verte doit couvrir l'ensemble du cycle de vie d'un produit chimique, y compris sa conception, sa fabrication, son utilisation et son ultime élimination ou recyclage (**Tundo et al., 2000**). Cette vision

élargie permet d'intégrer des paramètres tels que la biodégradabilité des molécules et la réduction de la consommation énergétique lors des étapes de purification.<sup>76</sup>

#### 6.4 Douze principes directeurs

Enfin, la chimie verte est définie par la mise en œuvre rigoureuse de **douze principes** directeurs. Ces principes servent de cadre opérationnel pour les chimistes, en favorisant l'usage de la catalyse plutôt que des réactifs stœchiométriques et en remplaçant les solvants organiques volatils par des milieux réactionnels plus sûrs comme l'eau ou les liquides ioniques (**Anastas & Kirchhoff, 2002**). En somme, la chimie verte représente un passage d'une chimie de performance à une chimie de responsabilité, alliant viabilité économique et préservation écologique.<sup>77</sup>

<sup>74</sup>Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press.

<sup>75</sup>Trost, B. M. (1991). The atom economy — a search for synthetic efficiency. *Science*, 254(5037), 1471–1477.

<sup>76</sup>Tundo, P., et al. (2000). Synthetic pathways and processes in green chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 72(7), 1207–1228.

<sup>77</sup>Anastas, P. T., & Kirchhoff, M. M. (2002). Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35(9), 686–694.

### 6.7 Douze Principes de la Chimie Verte : Fondements et Applications

La mise en œuvre de la chimie verte repose sur un cadre conceptuel de douze principes interdépendants, formulés pour guider la conception de procédés chimiques durables (Anastas & Warner, 1998).<sup>78</sup>



**Figures I.26:** 12 Principes de la Chimie Verte (Anastas & Warner 1998).<sup>78</sup>

#### 1. Prévention des Déchets

Il est fondamentalement plus efficace de prévenir la formation de résidus à la source que d'investir dans des technologies de traitement ou d'élimination après leur production. Ce principe privilégie une conception où chaque réactif est transformé en produit utile.<sup>79</sup>

#### 2. Économie d'Atomes

Les méthodes de synthèse doivent être conçues pour maximiser l'incorporation de tous les matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final. Dans la synthèse d'oligomères, cela implique de privilégier les réactions d'addition aux réactions de substitution.<sup>80</sup>

<sup>78</sup>Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press.

<sup>80</sup>Trost, B. M. (1991). The atom economy — a search for synthetic efficiency. *Science*, 254(5037), 1471–1477.

### 3. Méthodes de Synthèse Moins Dangereuses

Dans la mesure du possible, les méthodes de synthèse doivent utiliser et générer des substances présentant une toxicité faible, voire nulle, pour la santé humaine et l'environnement.<sup>81</sup>

### 4. Conception de Produits Chimiques Plus Sûrs

Les produits chimiques doivent être conçus de manière à préserver l'efficacité de leur fonction tout en réduisant leur toxicité intrinsèque. Ce principe est crucial lors de la création de nouveaux matériaux oligomères.<sup>82</sup>

### 5. Solvants et Auxiliaires Moins Toxiques

L'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation, etc.) doit être rendue inutile autant que possible et, lorsqu'ils sont indispensables, ils doivent être inoffensifs (ex : eau, solvants biosourcés).<sup>83</sup>

### 6. Recherche du Rendement Énergétique

Les besoins énergétiques des procédés chimiques doivent être examinés sous l'angle de leur impact sur l'environnement et l'économie. Les synthèses doivent idéalement s'effectuer à température et pression ambiantes.<sup>84</sup>

### 7. Utilisation de Matières Premières Renouvelables

Une matière première doit être préférentiellement renouvelable (biomasse) plutôt que fossile, dès que cela est techniquement et économiquement viable.<sup>85</sup>

### 8. Réduction du Nombre de Dérivés

La dérivation inutile (utilisation de groupes protecteurs, protection/déprotection) doit être minimisée car ces étapes nécessitent des réactifs supplémentaires et génèrent des déchets.<sup>86</sup>

### 9. Catalyse (Sélectivité)

Les réactifs catalytiques (aussi sélectifs que possible) sont préférables aux réactifs stœchiométriques. La catalyse permet d'orienter la réaction vers la formation spécifique d'oligomères désirées.<sup>87</sup>

<sup>81</sup>Manley, J. B., et al. (2008). *Frontiers in Green Chemistry: meeting the grand challenges for sustainability in R&D and manufacturing*. *Journal of Cleaner Production*, 16(6), 743–750.

<sup>82</sup>Zimmerman, J. B., et al. (2020). *Designing for a green chemistry future*. *Science*, 367(6476), 397–400.

<sup>83</sup>Gu, Y., & Jérôme, F. (2013). *Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes*. *Chemical Society Reviews*, 42(24), 9540–9550.

<sup>84</sup>Anastas, P. T., & Kirchhoff, M. M. (2002). *Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry*. *Accounts of Chemical Research*, 35(9), 686–694.

<sup>85</sup>Gandini, A. (2011). *The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology*. *Green Chemistry*, 13(5), 1061–1083.

<sup>86</sup>Sheldon, R. A. (2007). *The E factor: fifteen years on*. *Green Chemistry*, 9(12), 1273–1283.

### 10. Conception de Produits en vue de leur Dégradation

Les produits chimiques doivent être conçus de telle sorte qu'à la fin de leur fonction, ils se décomposent en produits de dégradation non toxiques qui ne persistent pas dans l'environnement.<sup>88</sup>

### 11. Analyse en Temps Réel pour la Prévention de la Pollution

Les méthodologies analytiques doivent être développées pour permettre une surveillance et un contrôle en temps réel au cours du processus, afin de prévenir la formation de substances dangereuses.<sup>89</sup>

### 12. Chimie Fondamentalement Plus Sûre pour la Prévention des Accidents

Les substances et la forme des substances utilisées dans un procédé chimique doivent être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, notamment les rejets, les explosions et les incendies.<sup>90</sup>

---

<sup>87</sup>Sheldon, R. A. (2012). *Fundamentals of green chemistry: efficiency in multistep synthesis*. *Chemical Society Reviews*, 41(4), 1437–1451.

<sup>88</sup>Eissen, M., et al. (2002). *10 Years after Rio — Concepts on the Contribution of Chemistry to a Sustainable Development*. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(3), 414–436.

<sup>89</sup>Wardencki, W., et al. (2005). *Green chemistry — current and future issues*. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(4), 389–395.

<sup>90</sup>Poliakoff, M., et al. (2002). *Green chemistry: Science and politics of change*. *Science*, 297(5582), 807–810.

# Partie II : synthèse expérimentale

### A. Technique expérimentale :

Dans cette partie on décrit les différentes techniques expérimentales qui sont utilisées pour réaliser ce travail

#### 1 Spectroscopie Infrarouge (IR)

##### 1.1 Appareillage

La spectroscopie infrarouge a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) de type Bruker, modèle Alpha, dans un domaine de nombre d'onde allant de  $500\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . On trouve deux modes :

Transmission direct (pastille KBr) La méthode classique où l'on broie l'échantillon avec du bromure de potassium (KBr) avant de le presser sous forme de pastille

Le mode ATR C'est le plus utilisé aujourd'hui. On dépose directement la poudre ou le liquide sur un cristal (diamant, saphir ou sélénure de zinc). Pas besoin de préparation, la mesure prend 10 secondes et on nettoie d'un simple coup de solvant

##### 1.2 Principe

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse quantitative qui permet l'identification des groupements fonctionnels présents dans une molécule organique par la bande de vibration ou de rotation des liaisons chimiques. C'est l'un des outils les plus classiques pour l'étude des phénomènes d'adsorption des polymères qui possèdent des fonctions chimiques adsorbant fortement dans le domaine infrarouge et participant aux interactions. Cette technique fournit des informations concernant les structures et les conformations, en particulier l'évaluation des fonctions impliquées dans le phénomène d'adsorption en suivant les déplacements en fréquence de vibration de certains groupements fonctionnels du polymère ou à la surface.<sup>1</sup>

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique, les molécules sont animées de mouvements de translation, de rotation et de vibration en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement.

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption d'une partie du rayonnement polychromatique envoyé par les molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de  $4000$  à  $600\text{ cm}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>Toumi, Synthèse et caractérisation des nanocomposites conducteurs à base d'isomères de l'acide aminobenzènesulfonique et l'aniline avec différents matériaux, Thèse de doctorat, Université de Mascara, 2015, pp. 34–52.

Le résultat est un spectre qui donne une « empreinte chimique » distinctive pouvant être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.



**Figure II.1:** appareil infra rouge ATR – laboratoire chimie université de Saida -

## 2 Spectroscopie RMN

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique analytique utilisée pour déterminer la structure moléculaire et la composition chimique d'un échantillon. Elle consiste à analyser l'interaction de noyaux en rotation dans un fort champ magnétique. En spectroscopie RMN, un champ magnétique externe stationnaire amène certains noyaux d'une molécule à absorber des radiofréquences sélectives. L'énergie absorbée induit une transition dans les spins nucléaires, qui est observée sur le spectre RMN.<sup>2</sup>

### 2.1 Principe

Les noyaux atomiques dotés d'un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, auront un spin nucléaire intrinsèque. Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes, et l'application d'un champ magnétique facilite la levée de dégénérescence des spins nucléaires. Un noyau atomique dont le spin est aligné avec le champ aura une énergie moindre que lorsque son spin est aligné dans la direction opposée du champ.

<sup>2</sup> Toumi, Synthèse et caractérisation des nanocomposites conducteurs à base d'isomères de l'acide aminobenzènesulfonique et l'aniline avec différents matériaux, Thèse de doctorat, Université de Mascara, 2015, pp. 34–52.

### 3 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse optique basée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique dans le domaine ultraviolet (200–400 nm) et visible (400–800 nm). Elle permet d'étudier les transitions électroniques des molécules, notamment les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ , et constitue un outil essentiel pour la caractérisation des composés organiques et inorganiques.<sup>3</sup>

#### 3.1 Appareillage

Les mesures d'absorption UV-Visible ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau, dans une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. Les échantillons ont été préparés en solution et placés dans des cuves en quartz d'un trajet optique de 1 cm.

#### 3.2 Principe

Le principe repose sur la loi de Beer-Lambert, qui établit une relation linéaire entre l'absorbance  $A$  d'une solution et la concentration  $c$  du soluté absorbant :  $A = \epsilon \times l \times c$ , où  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) et  $l$  est la longueur du trajet optique (cm). Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique traverse l'échantillon, les molécules absorbent une partie du rayonnement correspondant aux transitions électroniques spécifiques à leur structure. Le spectre d'absorption obtenu constitue une empreinte caractéristique permettant l'identification et la quantification des espèces chimiques étudiées.<sup>3</sup>



**Figure II.2:** appareil UV-visible

<sup>3</sup>H. H. Perkampus, UV-VIS Spectroscopy and Its Applications, Springer Lab Manuals, Springer-Verlag, Berlin, 1992, 244 p. Chap. 2 « Principles », pp. 7–28 ; Chap. 3 « Spectrophotometers », pp. 29–62.

### 4 Banc Kofler

Le banc Kofler, ou table chauffante de Kofler, est un appareil de mesure permettant d'estimer la température de fusion d'une matière. Il s'agit d'une plaque chauffante présentant un gradient de température sur laquelle on déplace un échantillon ; la température de fusion doit être lue à l'endroit précis de la surface en visualisant la zone où ils fondent.<sup>4</sup>



Figure II.3 : Appareil de banc kofler

### 5 Montage de Dean Stark :

Est un montage de chauffage à reflux pour séparer l'eau du mélange réactionnel. Il a été inventé par Ernest Wood Ward Dean et David Dewey Stark en 1920.<sup>5</sup>

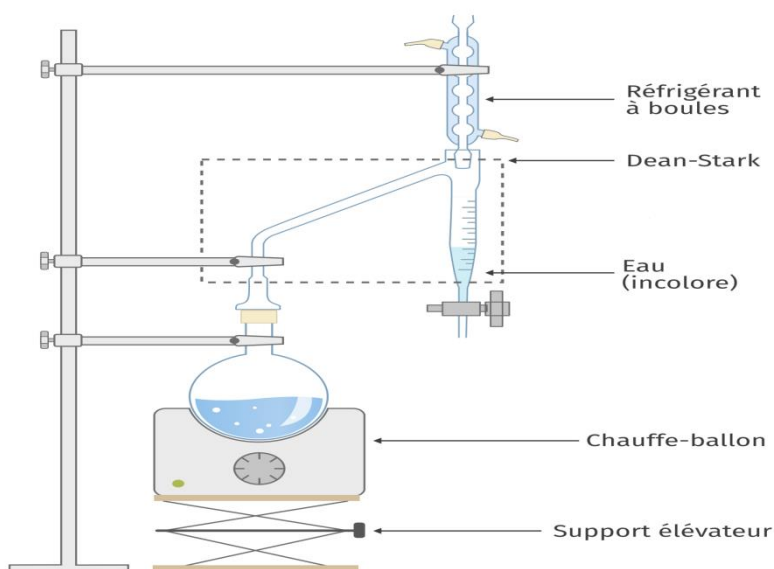


Figure II.4 : Montage de Dean Stark

<sup>4</sup>Futura-Sciences.com, « Banc Kofler », [En ligne], Disponible sur : <https://www.futura-sciences.com> [Page consultée en 2024].

<sup>5</sup> Jonathan Clayden ,Stuart Warren ,Nick Greeves , chimie organique , De Boeck Université ,(2003) ,p :49

### 6 Titrage pH-métrique

Le titrage pH-métrique est une technique d'analyse volumétrique par laquelle on détermine la concentration inconnue d'une espèce acide ou basique en solution (le titré) en la faisant réagir avec une solution de base ou d'acide de concentration connue (le titrant). Le suivi du potentiel d'une électrode de verre combinée, immergée dans le milieu, permet de mesurer le pH après chaque ajout de titrant.

La courbe de titrage obtenue, représentant  $\text{pH} = f(V)$  présente généralement un point d'inflexion marqué appelé **point d'équivalence**. À ce point exact, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction chimique de support.<sup>6</sup>

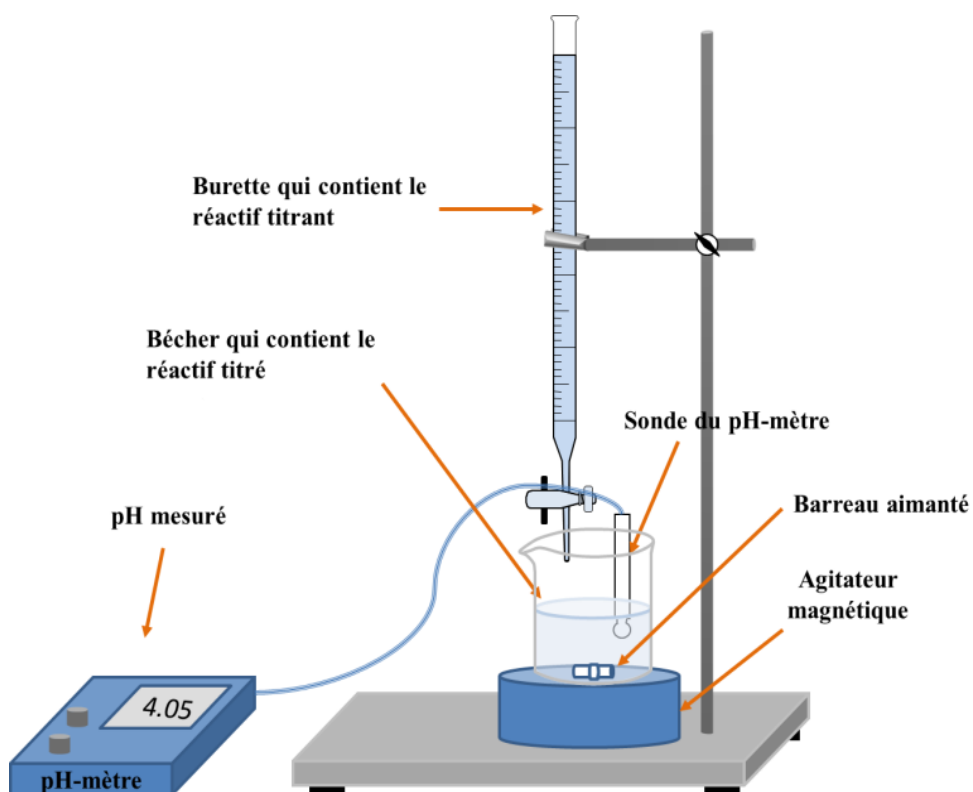


Figure II.5 : montage titrage Ph-métrique

<sup>6</sup> Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2015). *Chimie analytique* (De Boeck Supérieur, 3e édition française)

## B Synthèse expérimentale

### 1 Introduction :

La synthèse des arènes de calix [n] peut être difficile en raison de la possibilité de former toutes sortes d'oligomères linéaire ou cyclique. De bonnes conditions opératoires sont donc indispensables pour favoriser la formation de l'oligomère cyclique.<sup>7</sup>

Cette partie décrit la synthèse des **calixarènes** :

- Oligomères cycliques toxique issus de la condensation de phénols et de formaldéhyde dans des milieux basiques tels que  $K_2CO_3$
- Dans le cadre des principes de la chimie verte, le phénol a été remplacé par du pABA et des déchets naturels (tels que de la levure et de l'écorce), tandis que le formaldéhyde a été substitué par du formaldéhyde périmé régénéré et du glyoxal.

Cette approche nous permet de déterminer et d'optimiser les paramètres opératoires afin de trouver les conditions idéales et le meilleur rendement possible, tout en utilisant des produits non toxiques pour mettre en œuvre le concept de la chimie verte.

### 2. les principaux produits et matériels utilisés :

Les réactifs et matériels utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont cités dans les tableaux dessous :

**Tableau II.1 : les principaux produits utilisés**

| Produits                       | T <sub>f</sub> | T <sub>eb</sub> | Etat    | Masse volumique         | Source                  |
|--------------------------------|----------------|-----------------|---------|-------------------------|-------------------------|
| Acétone                        | - 94.6         | 56.05           | Liquide | 0.78 g.cm <sup>3</sup>  | Biochemopharm (Canada)  |
| Formaldéhyde                   | -92            | 19              | liquide | 0.8 g.cm <sup>3</sup>   | Biochemopharm (Germany) |
| Acide chlorhydrique (35% -38%) | -30            | 48              | liquide | 1.19 g.cm <sup>3</sup>  | Biochemopharm           |
| DMSO                           | 18.5           | 190             | liquide | 1.1 g.cm <sup>3</sup>   | Riedel-dehaen           |
| Chloroforme                    | - 64           | 62              | liquide | 1.48 g.cm <sup>3</sup>  | Riedel-dehaen           |
| THF                            | -108.5         | 66              | liquide | 0.89 g.cm <sup>3</sup>  | Riedel-dehaen           |
| Dichlorométhane                | -91.5          | 40              | liquide | 1.33 g.cm <sup>3</sup>  | Riedel-dehaen           |
| Ethanol                        | -114.1         | 78.37           | liquide | 0.79 g.cm <sup>3</sup>  | Biochemopharm           |
| Ethylène glycol                | -13            | 197.3           | Liquide | 1.113 g.cm <sup>3</sup> | Biochemopharm           |
| acide acétique glacial         | 16.6           | 117.9           | Liquide | 1.049 g.cm <sup>3</sup> | Riedel-dehaen           |

<sup>7</sup> Ratnaning Eko Sradjono and rahmi rachmawati , Green synthesis of oligomer calixarene ,(2017) :p :81

## Partie expérimentale

**Tableau II.2 :** les principaux matériels utilisé

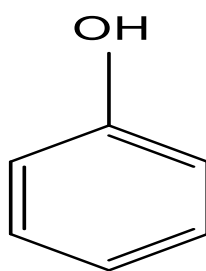
| Matériels utilisées                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Agitateur magnétique et chauffant – ampoule à brome – bécher – ballon – bain marie<br>Bain d’huile – barreaux magnétique- balance – cristalliseur – montage Dean-stark-<br>entonnoir- Erlen Meyer – Büchner – pipette- réfrigérant – spatule - thermomètre- verre de<br>montre- support – |

### 3- synthèse des oligomères linéaires

#### 3.1 Monomères utilisés :

- **Phénol :**

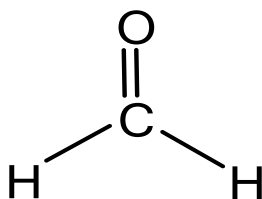
Un solide se présentant sous forme de cristaux ou d’aiguilles incolores, hygroscopique et d’odeur âcre. Il est massivement utilisé pour synthétiser des résines thermodurcissables par condensation avec des aldéhydes.



**Figure II.6 :** structure moléculaire du monomère phénol

- **Formaldéhyde :**

Le formaldéhyde (nommé systématiquement méthanal), à température ambiante c'est un **gaz** incolore, caractérisé par une odeur piquante. Il est extrêmement soluble dans l'eau. Commercialement, on le trouve d'ailleurs très souvent sous forme de solution aqueuse saturée (à environ 37% en masse), appelée **formol**.



**Figure II.7 :** structure moléculaire du monomère formaldéhyde

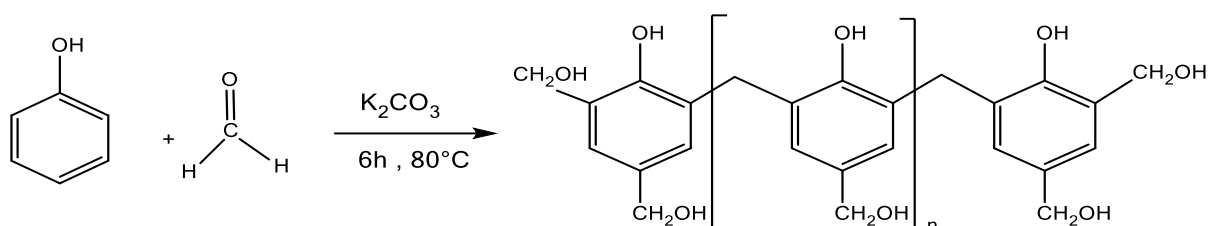
## Partie expérimentale

### 3. 1. a - Voie conventionnelle :

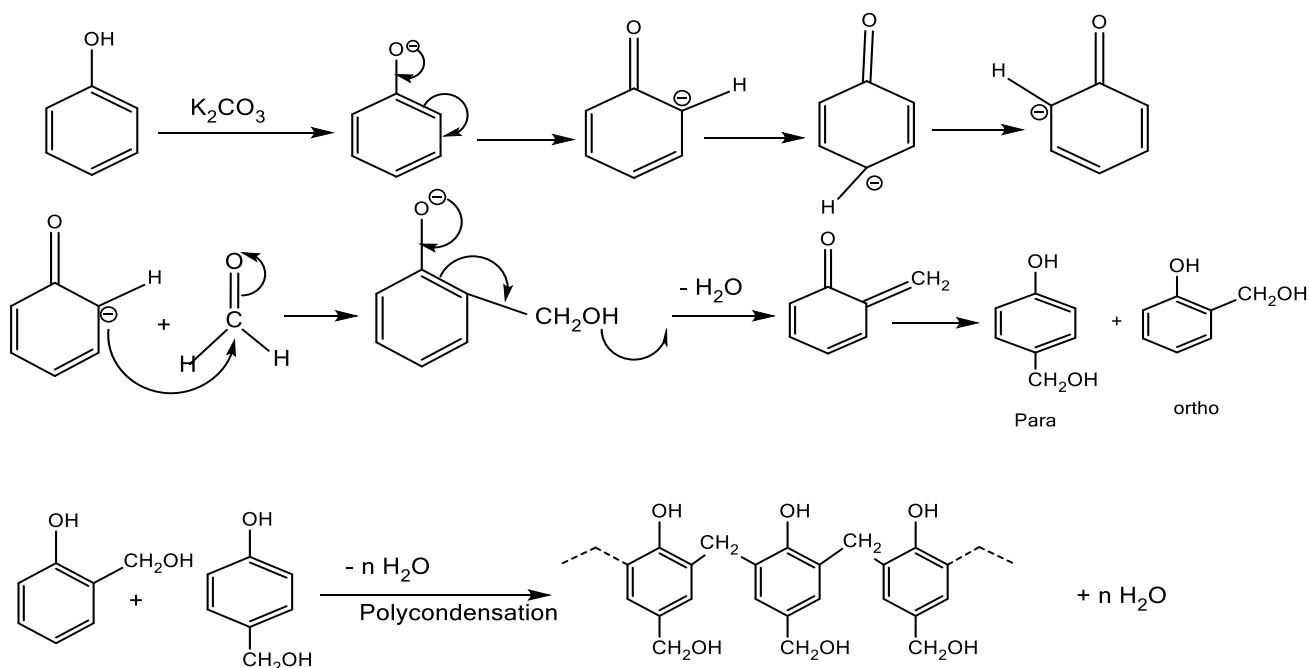
➤ Synthèse d'oligomère ph-F en présence de  $K_2CO_3$

- **Mode opératoire :** Dans un ballon de 100 ml, on dissout 4 g de phénol et 1,5 g de formaldéhyde dans 100 ml d'éthanol, puis ajoutez 2 g de carbonate de potassium  $K_2CO_3$  au mélange, portez l'ensemble au reflux à une température comprise entre 80 – 100 C° pendant 6 h

- **Schéma réactionnel :**



- **Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère Ph-F linéaire :**



## Partie expérimentale

### Test de solubilité d'oligomère Ph-F

**Tableau II.3 :** test de solubilité de polymère Ph-F

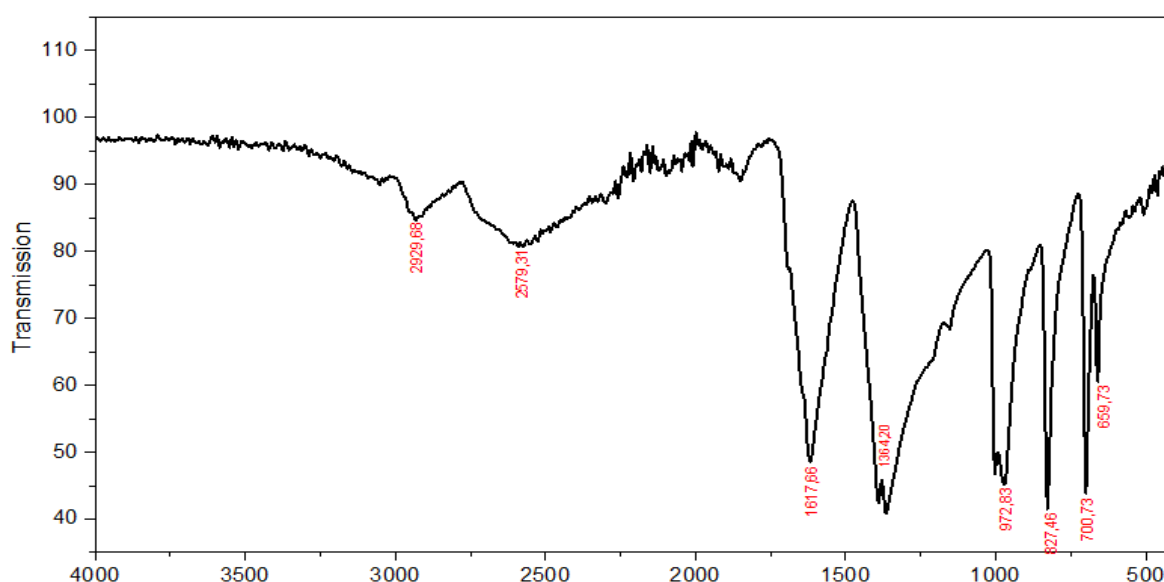
| solvant    | Eau       | Ethanol | acétone | THF     | DMSO      | chloroforme |
|------------|-----------|---------|---------|---------|-----------|-------------|
| solubilité | insoluble | soluble | soluble | soluble | insoluble | insoluble   |

### Température de fusion : à l'aide d'un banc-kofler on a trouvé $T_f$ d'oligomère égale à :

$$T_f = 260\text{ C}^\circ$$

### Rendement : $R = 62.5\%$

### Caractérisation avec spectroscopie IR :



**Figure II.8 :** spectre IR d'oligomère Ph-F linéaire

**Tableau II.4 :** bandes d'adsorption caractéristiques d'oligomères Ph-F linéaire

| Bandes d'adsorption (cm <sup>-1</sup> ) | Attributions                                                    |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 2929,68                                 | Vibration d'élongation asymétrique de la liaison CH aliphatique |
| 2579.31                                 | Vibration d'élongation de liaison OH                            |
| 1617.66 (intense)                       | Vibration d'élongation de la liaison C=C aromatique             |
| 972.83                                  | Vibration d'élongation de liaison CH aromatique                 |
| 827.64                                  | Vibration de déformation position para substitué                |
| 700.73                                  | Vibration de déformation position ortho substitué               |

### ■ Interprétation :

- La bande vers  $2929.68\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux formations des ponts méthylène
- La présence de la bande  $2579\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la liaison phénolate  $\text{O}^-\dots\text{K}^+$
- La présence de la bande d'absorption vers  $1617.66\text{ cm}^{-1}$  qui confirme la présence C=C aromatique de cycle benzénique
- La présence de la bande  $827.64\text{ cm}^{-1}$  et  $700.73\text{ cm}^{-1}$  confirme la formation d'oligomère di-substitué en ortho et para

### 3. b- voie alternative : application les principes de chimie verte

#### ➤ Synthèse d'oligomère Ph-F-Act en présence de $\text{K}_2\text{CO}_3$

En cas de mauvais stockage, le formaldéhyde précipite sous la forme d'un solide blanc le paraformaldéhyde de formule  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ; qui requiert une activation afin de régénérer le monomère actif pour pouvoir réagir à nouveau

- **Activation de formaldéhyde :** Dans un ballon équipé d'un réfrigérant à reflux (sous-hotte) introduire 20 ml d'eau distillée et 20 ml d'éthanol, puis ajouter 2 g de paraformaldéhyde. Agiter vigoureusement le mélange (qui présente alors un aspect trouble) et chauffer à  $60^\circ\text{C}$  pendant 10 à 15 min. Pour induire une dépolymérisation contrôlée, ajouter 0,05g de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  puis élever la température à  $70^\circ\text{C}$ . Maintenir le chauffage et l'agitation pendant 20 à 30 min jusqu'à dissolution complète du solide. Poursuivre l'agitation jusqu'à l'obtention d'une solution parfaitement homogène, puis filtrer à chaud. La solution obtenue contient le formaldéhyde actif prêt à l'emploi immédiat (cette solution étant instable à long terme)
- **Mode opératoire :** Dans un ballon de 100 ml, équipé d'un réfrigérant à reflux, on dissout 0,05 mol de phénol (soit 4,7 g) dans un mélange de 10 à 15 ml d'eau-éthanol (proportion 1:1), puis ajouter 0,5 g de carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) sous agitation pendant 10 à 15 minutes pour permettre la formation partielle du phénolate. Le mélange est ensuite porté à une température de  $60\text{-}65^\circ\text{C}$  afin d'y introduire lentement, idéalement goutte à goutte, la solution de formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) activée, avant d'augmenter la température à  $70^\circ\text{C}$  et de maintenir le système sous agitation durant 6 à 8 heures pour favoriser l'oligomérisation contrôlée et la formation des ponts  $-\text{CH}_2-$ . Une fois la réaction terminée, on laisse le mélange refroidir à température ambiante, puis on procède à une acidification douce avec de HCl très dilué pour précipiter le produit, lequel est ensuite filtré, lavé à l'eau froide puis à l'éthanol, et enfin séché entre  $50$  et  $60^\circ\text{C}$  avant une éventuelle recristallisation dans l'éthanol à chaud

## Partie expérimentale

### Test de solubilité :

**Tableau II.5 :** test de solubilité de Ph-F-Act linéaire

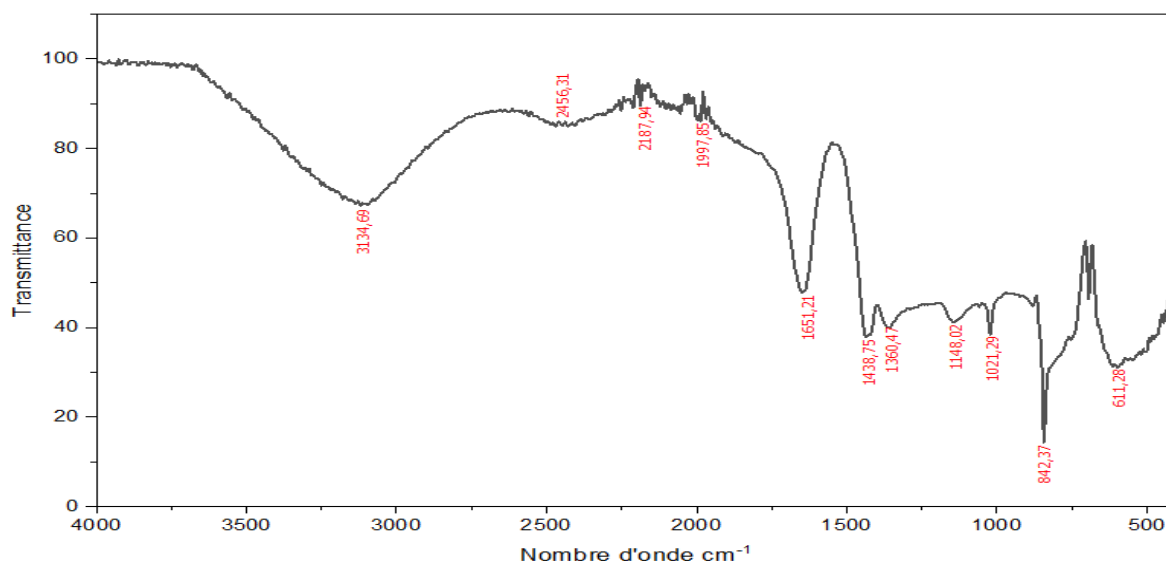
| solvant    | Eau       | Ethanol | acétone | THF     | DMSO      | chloroforme |
|------------|-----------|---------|---------|---------|-----------|-------------|
| solubilité | insoluble | soluble | soluble | soluble | insoluble | insoluble   |

### Température de fusion : à l'aide d'un banc-kofler on a trouvé $T_f$ d'oligomère égale à :

$T_f = 260\text{ C}^\circ$

### Rendement : $R = 68\%$

### Caractérisation avec spectroscopie IR :



**Figure II.9:** spectre IR d'oligomère Ph-F-Act linéaire

**Tableau II.6 :** bandes d'adsorption caractéristiques d'oligomères Ph-F-Act linéaire

| Bandes d'adsorption ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Attributions                                                      |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 3134.69 large                            | Vibration d'élongation de la liaison OH                           |
| 1651.21                                  | Vibration d'élongation de la liaison C=C aromatique               |
| 1438.75                                  | Vibration de déformation de la liaison $\text{CH}_2$ dans le plan |
| 1021                                     | Vibration d'élongation de la liaison éther C-O-C                  |
| 842.37                                   | Vibration de déformation di-substitution                          |

## Partie expérimentale

### ■ Interprétation :

- La bande d'adsorption  $3134.69\text{ cm}^{-1}$  qui présente la formation de la liaison hydrogène intermoléculaire OH qui confirme formation de  $\text{CH}_2\text{OH}$
- La bande d'adsorption vers  $1651.21\text{ cm}^{-1}$  confirme la présence de cycle aromatique (phénol n'est pas détruit)
- La présence de la bande  $1438.75\text{ cm}^{-1}$  confirme la présence des ponts méthylène
- La bande d'adsorption  $1021\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la présence ponts oxyde de méthylène
- La présence de la bande vers  $842.37\text{ cm}^{-1}$  qui confirme la di substitution en ortho et para

### ➤ Synthèse de lignine

### ■ Extraction de lignine :

- 1- Laver soigneusement les morceaux d'écorce, puis les sécher à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$  pendant 2 h.
- 2- Broyer l'écorce séchée, puis en peser 20 g sous forme de poudre fine.



**Figure II.10:** troncs de sapin (écorce externe).

Mettre 20 g d'écorce dans un ballon de 500 ml, ajouter 200ml de NaOH (2M) puis monter le reflux et chauffer à  $100^\circ\text{C}$  agiter pendant 3h, la solution devient brun foncé ; **la lignine** se dissout ; filtrer à chaud (solide = cellulose) (liquide = lignine)

Refroidir le filtrat puis ajouté HCl dilué jusqu'à  $\text{pH}=2$ , on observe un précipité brun, récupérer le précipité laver à l'eau puis le sécher à  $40^\circ\text{C}$



**Figure II.11 :** la lignine obtenue

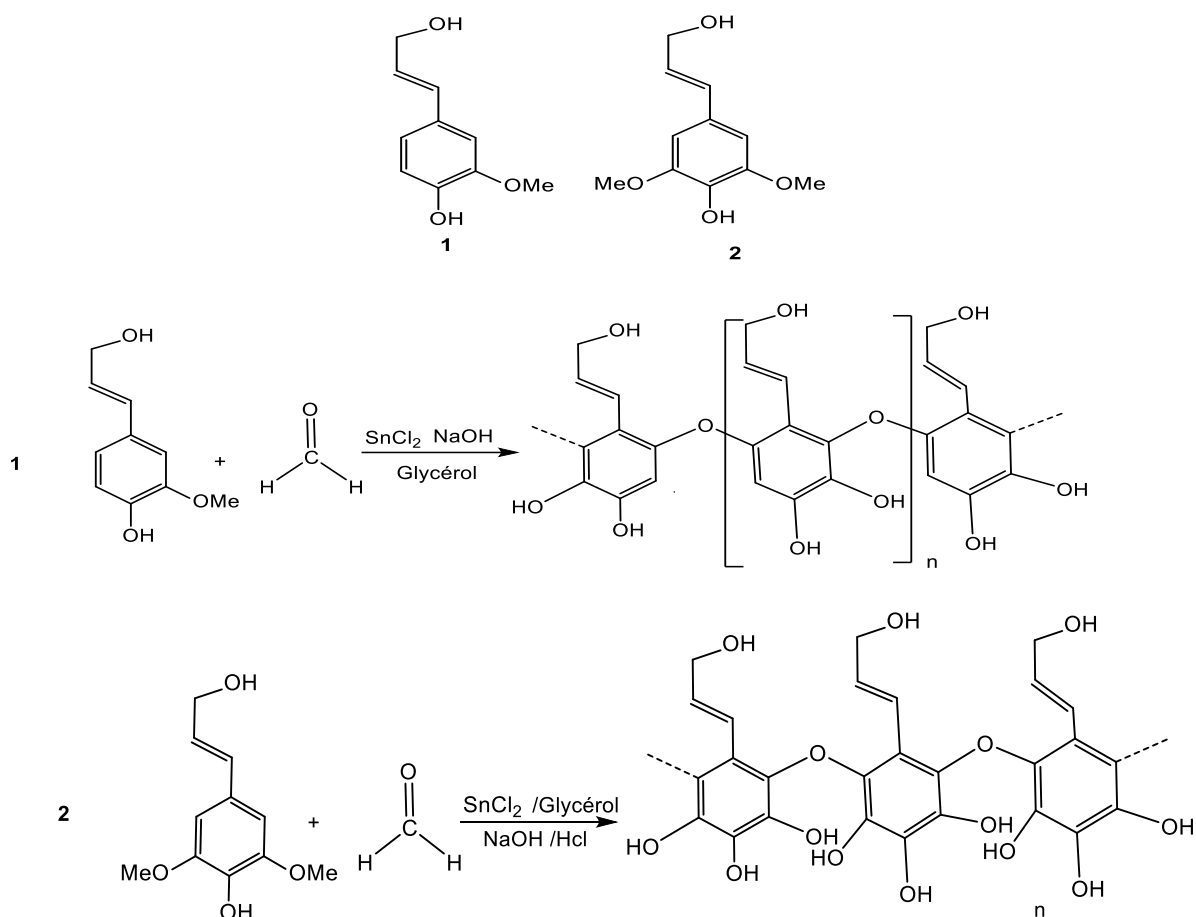
## Partie expérimentale

### ■ Activation de la lignine (demethylation) :

Dans un ballon de 100 ml équipé d'un réfrigérant à reflux, introduire 20 ml de glycérol et 0,3 g de chlorure d'étain dihydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Chauffer à 110 °C jusqu'à dissolution complète du sel (l'obtention d'une solution blanc brillant), puis ouvrir brièvement le ballon pendant 15 min. Ajouter ensuite 1 g de lignine et élever la température à 140 °C pendant 2 h. Laisser refroidir le mélange jusqu'à 60 °C, puis ajouter une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ , 2 M) goutte à goutte jusqu'à atteindre un pH= 10 (le mélange devient alors fluide). Ajouter 0,15 g de formaldéhyde activé et maintenir sous agitation à 60-70 °C pendant 2 h. Enfin, verser le mélange réactionnel dans 100 ml d'eau froide, puis acidifier vigoureusement par l'ajout de 5 ml d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) dilué

### ■ Schéma réactionnel :

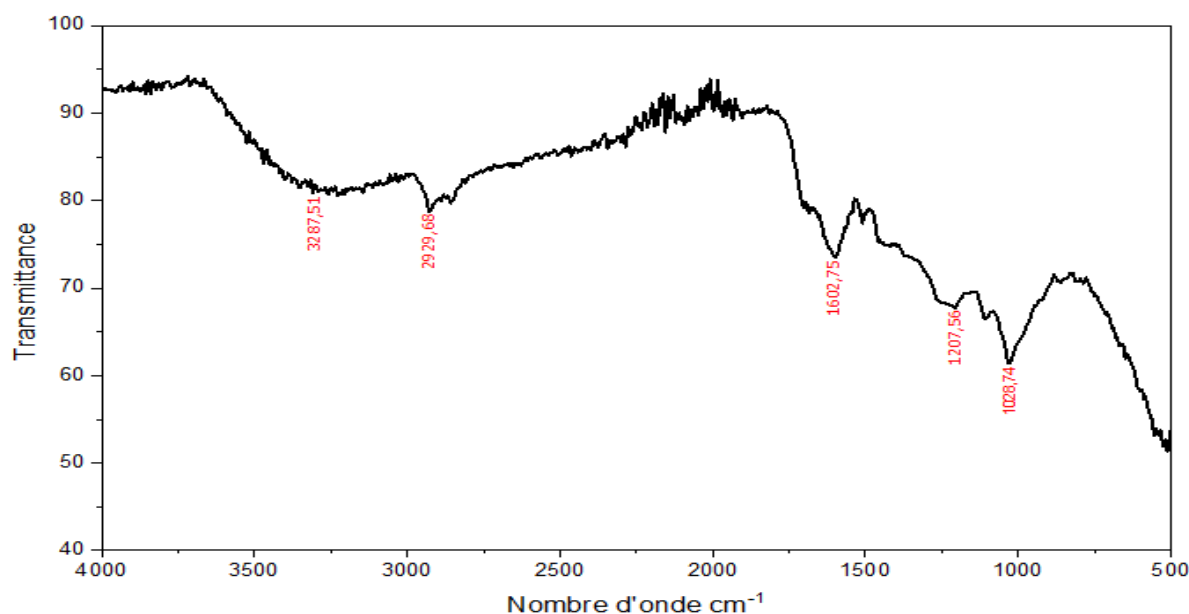
Il existe deux formules de lignine :



### ■ Rendement : **R= 31.5 %**

## Partie expérimentale

### ■ Caractérisation avec spectroscopie IR :



**Figure II.12** : spectre IR d'oligomère à base de lignine

**Tableau II. 7** : bandes d'adsorption caractéristiques d'oligomère à base de lignine

| Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> ) | Attributions                                        |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 3287.51 large                          | Vibration d'élongation de la liaison OH associé     |
| 2929.86                                | Vibration d'élongation de la liaison CH aliphatique |
| 1602.75                                | Vibration d'élongation de la liaison C=C aromatique |
| 1028.74                                | Vibration d'élongation de la liaison C-O éther      |

### ■ Interprétation :

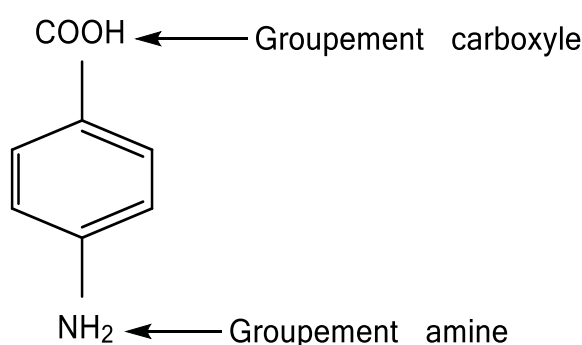
- la bande d'adsorption vers 3287.51 **cm<sup>-1</sup>** correspond a OH associé CH<sub>2</sub>OH
- la bande vers 2929.86 **cm<sup>-1</sup>** caractérise la présence CH aliphatique CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>
- La présence de la bande 1028.74 **cm<sup>-1</sup>** qui correspond à la présence de C-O éther

### 4 – synthèse des oligomères cyclique :

#### 4.1 Monomères utilisés :

- 4-amino acide benzoïque

L'acide 4-aminobenzoïque (de formule brute  $C_7H_7NO_2$ ) est défini comme un monomère aromatique bifonctionnel<sup>8</sup>. Sa structure chimique se caractérise par la présence simultanée d'un groupement amine ( $-NH_2$ ) et d'un groupement acide carboxylique ( $-COOH$ ) fixés en position *para* sur un noyau benzénique<sup>9</sup>. Cette configuration moléculaire particulière permet la formation de liaisons amides par un processus d'auto-polycondensation, faisant de cette molécule la brique élémentaire indispensable pour la synthèse contrôlée d'oligomères et de polymères rigides<sup>7</sup>.



**Figure II.13 :** formule chimique de 4-amino acide benzoïque

- Test de solubilité de monomère 4A :

**Tableau II.8 :** test de solubilité de monomère 4 pABA

| Solvant    | Eau     | Ethanol | Acétone | DMSO    | THF     | Dichlorométhane |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------|
| Solubilité | soluble | soluble | soluble | soluble | soluble | Insoluble       |

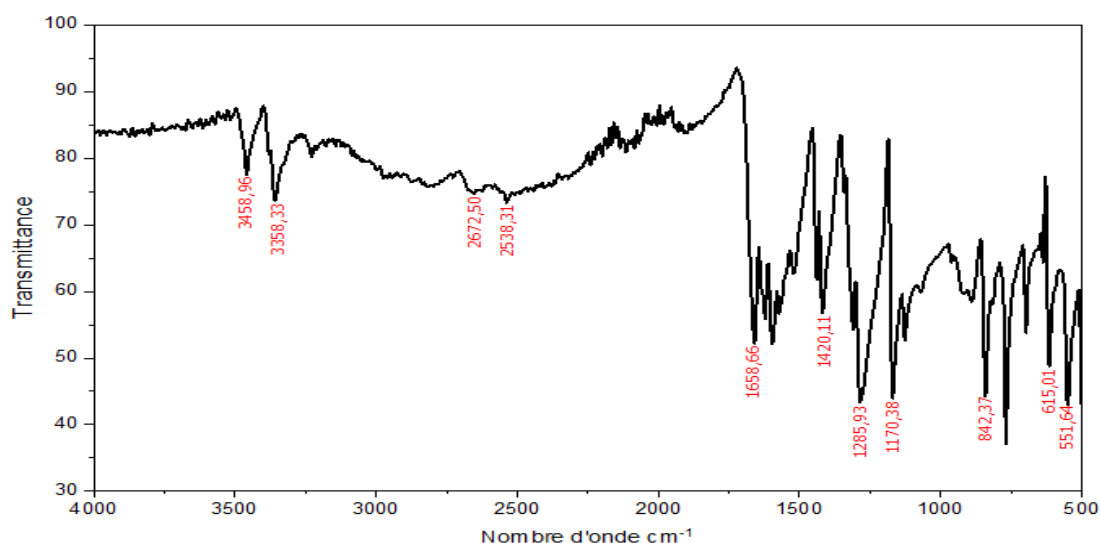
<sup>8</sup>Lide, D. R. (2004). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. Page 3-12.

<sup>9</sup>Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. Wiley-Interscience. Page 42.

<sup>7</sup>Yang, C. P., & Hsiao, S. H. (1996). *Synthesis and properties of aromatic polyamides*. Journal of Polymer Science. Page 511.

## Partie expérimentale

### Caractérisation avec spectroscopie IR :



**Figure II.14 :** spectre IR du monomère 4 pABA

**Tableau II.9 :** bandes d'adsorption caractéristiques du monomère 4 pABA

| Bande d'adsorption (cm <sup>-1</sup> ) | Attributions                                              |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 3458.96                                | Vibration d'élongation de la liaison NH primaire          |
| 2672.50                                | Vibration d'élongation de la liaison OH acide             |
| 1658.66                                | Vibration d'élongation de la liaison C=O acide            |
| 1285.93                                | Vibration d'élongation de la liaison C-O acide            |
| 1170.38                                | Vibration d'élongation de la liaison C-N amine aromatique |
| 842.37                                 | Vibration de déformation di-substitution                  |

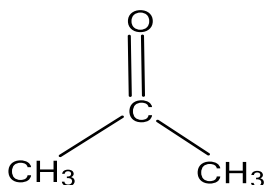
### Interprétation :

- Les deux pics 3458 et 3358 **cm<sup>-1</sup>** caractérise une amine primaire NH<sub>2</sub>
- La bande d'adsorption vers 2672.5 **cm<sup>-1</sup>** qui correspond à la présence d'OH carboxylique
- La présence de la bande vers 1285 **cm<sup>-1</sup>** qui correspond à la présence de C-O acide
- La bande vers 842.37 **cm<sup>-1</sup>** qui caractérise la di-substitution

## Partie expérimentale

### ▪ Acétone :

L'acétone ou la propanone est un liquide incolore, inflammable, utilisé comme solvant intermédiaire de synthèse bouillant à 56°C de masse molaire : 58.08 g/mol.



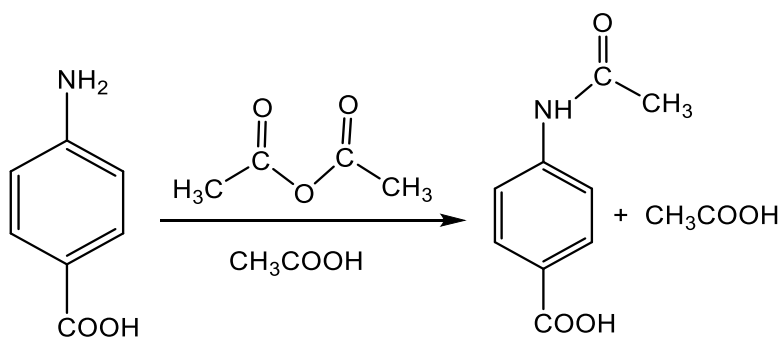
**Figure II.15 :** formule chimique de l'acétone

### 4. a- voie conventionnelle :

#### ▪ Protection de la fonction amine (acide 4-acétamidobenzonique)

Dans un ballon de 100 ml, introduire 0.065 mol de 4-aminoacide benzoïque et 0.17 mol d'acide acétique glacial, tout en maintenant l'agitation jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Procéder ensuite à la réaction d'acétylation en ajoutant prudemment et progressivement 0.06 mol d'anhydride acétique (la réaction étant fortement exothermique). Adapter un réfrigérant à boules, puis chauffer le mélange à reflux pendant environ 30 minutes

#### ▪ Schéma réactionnel :



#### ▪ Test de solubilité :

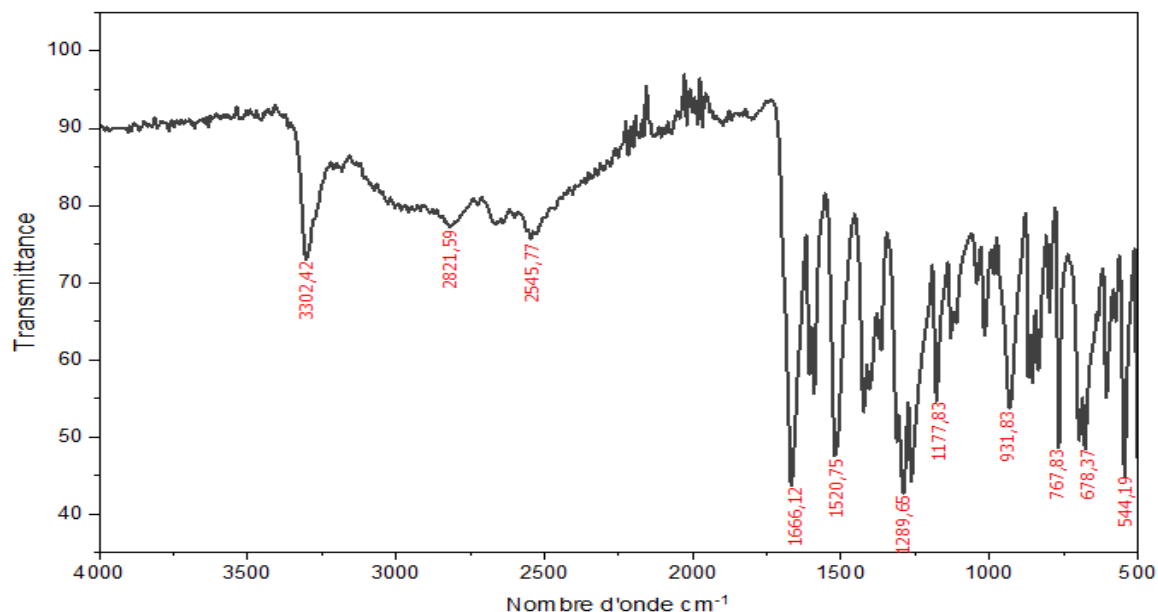
**Tableau II.10 :** test de solubilité de 4AP

| Solvant    | Eau       | Ethanol | Acétone | DMSO    | THF       | Dichlorométhane |
|------------|-----------|---------|---------|---------|-----------|-----------------|
| Solubilité | insoluble | soluble | soluble | soluble | insoluble | Insoluble       |

#### ▪ Rendement : R= 46 %

## Partie expérimentale

### ■ Caractérisation avec spectroscopie IR :



**Figure II.16 :** spectre IR de 4AP

**Tableau II.11 :** bandes d'adsorption caractéristiques de 4 AP

| Bande d'adsorption (cm <sup>-1</sup> ) | Attributions                                             |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 3302.42                                | Vibration d'élongation de la liaison NH amine secondaire |
| 2821.59                                | Vibration d'élongation de la liaison OH acide            |
| 1666.12                                | Vibration d'élongation de la liaison C=O amide           |
| 1289.65                                | Vibration d'élongation de la liaison C-O acide           |

### ■ Interprétation :

- La bande d'adsorption 3302.42 **cm<sup>-1</sup>** (un seul pic) qui présente la liaison NH secondaire qui confirme la réussite de notre protection
- La présence de la bande d'adsorption vers 2821.59 **cm<sup>-1</sup>** qui correspond à la présence de l'acide carboxylique (l'acide est intact)
- La bande vers 1666.12 **cm<sup>-1</sup>** qui confirme la formation de C=O d'amide

## Partie expérimentale

### ➤ La synthèse d'oligomère 4AP-Ac

- En milieu acide

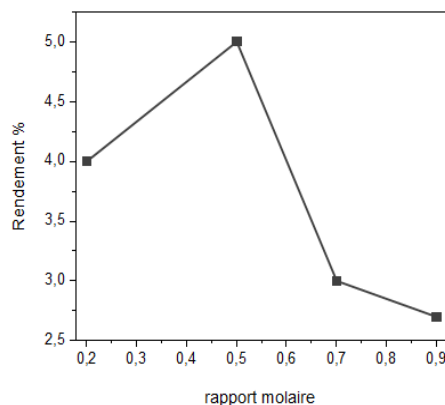
#### Etude des facteurs ; rapport molaire et la température :

- Synthèse à 25 C°

Dans quatre flacons propres et secs, nous mettons dans chacun 0.5 M de 4-aminoacide benzoïque et en séquence (0.2M, 0.5M, 0.7M, 0.9M) d'acétone et deux goutte d'acide oxalique, on les prolonge les flacons dans un cristallisateur avec une agitation jusqu'à la fin de réaction. (Température ambiante)

**Tableau II. 12 :** évolution du rendement de réaction de polycondensation de 4A-Ac en milieu acide à 25C°

| Rapport molaire | 0.2 | 0.5 | 0.7 | 0.9 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| Rendement %     | 4%  | 5%  | 3%  | 3%  |



**Figure II.17 :** évolution du rendement d'oligomère 4AP-Ac à 25 C°

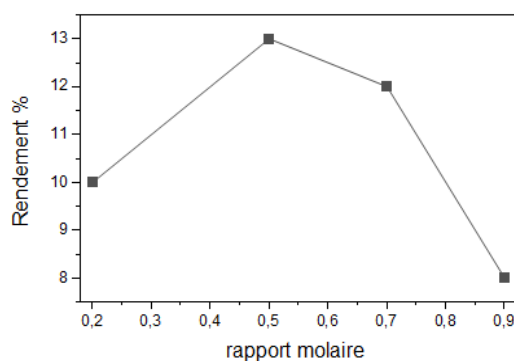
- Synthèse à 50 C°

Dans quatre flacons propres et secs, nous mettons dans chacun 0.5 M de 4-aminoacide benzoïque et en séquence (0.2M, 0.5M, 0.7M, 0.9M) d'acétone et deux goutte d'acide oxalique, on les prolonge les flacons dans un cristallisateur contenant eau chaude 50 C° avec une agitation jusqu'à la fin de réaction.

## Partie expérimentale

**Tableau II.13 :** évolution du rendement de réaction de polycondensation de 4A-Ac en milieu acide à 50C°

| Rapport molaire | 0.2 | 0.5 | 0.7 | 0.9 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| Rendement %     | 10% | 13% | 12% | 8%  |



**Figure II.18 :** évolution du rendement d'oligomère 4AP-Ac à 50 C°

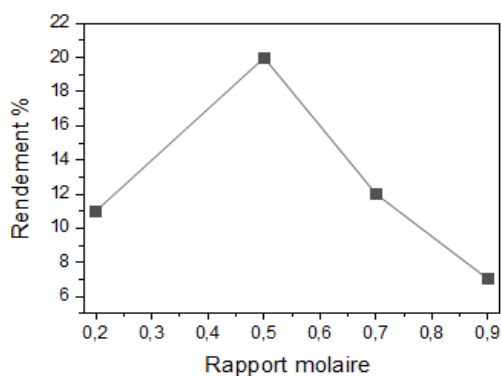
### • Synthèse à 80 C°

Dans quatre flacons propres et secs, nous mettons dans chacun 0.5 M de 4-aminoacide benzoïque et en séquence (0.2M, 0.5M, 0.7M, 0.9M) d'acétone et deux goutte d'acide oxalique, on les prolonge les flacons dans un cristallisateur contenant eau chaude 50 C° avec une agitation jusqu'à la fin de réaction.

**Tableau II.14 :** évolution du rendement de réaction de polycondensation de 4A-Ac en milieu acide à 80C°

| Rapport molaire | 0.2 | 0.5 | 0.7 | 0.9 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| Rendement %     | 11% | 20% | 12% | 7%  |

## Partie expérimentale



**Figure II.19** : évolution du rendement d'oligomère 4AP-Ac à 80 C°

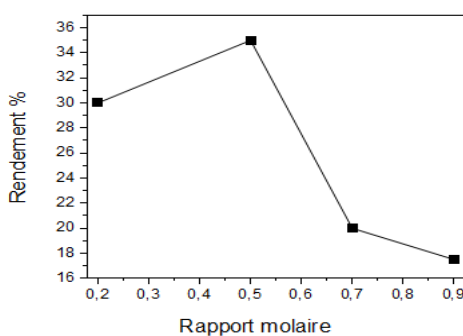
➤ **En milieu basique :**

• **Synthèse à 25 C°**

Dans quatre flacons propres et secs, nous mettons dans chacun 0.5 M de 4-aminoacide benzoïque et en séquence (0.2M ,0.5M, 0.7M, 0.9M) d'acétone et deux goutte d'une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10%) , on les prolonge les flacons dans un cristallisateur avec une agitation jusqu'à la fin de réaction (température ambiante)

**Tableau II.15** : évolution du rendement de réaction de polycondensation de 4A-Ac en milieu basique à 25C°

| Rapport molaire | 0.2 | 0.5 | 0.7 | 0.9   |
|-----------------|-----|-----|-----|-------|
| Rendement %     | 30% | 35% | 20% | 17.5% |



**Figure II.20** : évolution du rendement d'oligomère 4AP-Ac à 25 C° milieu basique

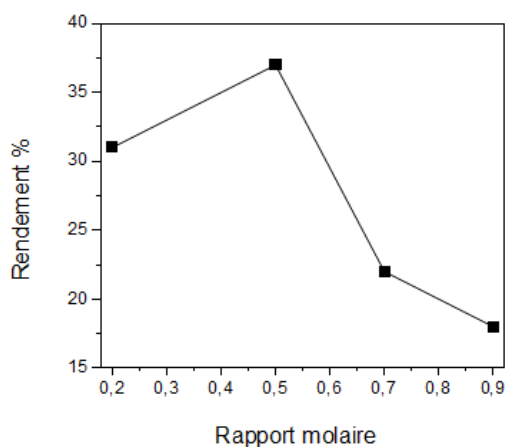
## Partie expérimentale

- Synthèse à 80 C°

Dans quatre flacons propres et secs, nous mettons dans chacun 0.5 M de 4-aminoacide benzoïque et en séquence (0.2M ,0.5M, 0.7M, 0.9M) d'acétone et deux goutte d'une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10%) , on les prolonge les flacons dans un cristalliseur contenant eau chaude 80C° avec une agitation jusqu'à la fin de réaction

**Tableau II.16:** évolution du rendement de réaction de polycondensation de 4A-Ac en milieu basique à 80C°

| Rapport molaire | 0.2 | 0.5 | 0.7 | 0.9 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| Rendement %     | 31% | 37% | 22% | 18% |



**Figure II.21 :** évolution du rendement d'oligomère 4AP-Ac à 80 C° milieu basique

### ➤ Résultats et discussions :

Sur la base des résultats présentés dans les trois tableaux, nous remarquons que l'évolution du rendement du produit obtenu est affectée par le changement du rapport molaire, le rendement devient meilleur dans le cas équimolaire. Lorsque la température était 80 C° le rendement augment par rapport à 25 et 50 C° dans un milieu basique.

### ➤ Conclusion

En raison des résultats obtenus, nous concluons que le rendement optimal est atteint dans les conditions équimolaires à 80 °C pour cette polycondensation, nous avons choisi dans la suite dans notre étude expérimentale.

## Partie expérimentale

### ➤ Synthèse de 4AP-Ac en présence de NaOH

- **Mode opératoire :** dans un ballon de 100ml équipé d'un montage à reflux introduire 0.5 M de 4AP, puis ajouter 0.5M de l'acétone et quelque goutte de solution NaOH pendant 3h
- **Test de solubilité**

**Tableau II.17 :** test de solubilité d'oligomère 4AP-Ac en présence de NaOH

| Solvant           | Eau       | Ethanol | Acétone | DMSO    | THF     | Dichlorométhane |
|-------------------|-----------|---------|---------|---------|---------|-----------------|
| <b>Solubilité</b> | insoluble | soluble | soluble | soluble | soluble | Insoluble       |

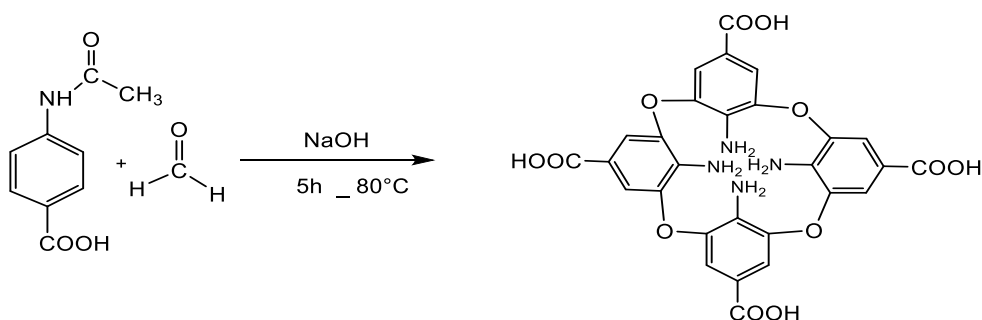
✚ **Rendement :**      **R= 40 %**

✚ **Résultats et discussions :** On remarque que le rendement reste faible ; l'acétone est un mauvais choix pour cette réaction à cause de l'encombrement stérique

### ➤ Synthèse d'oligomère 4AP-F à la présence de NaOH

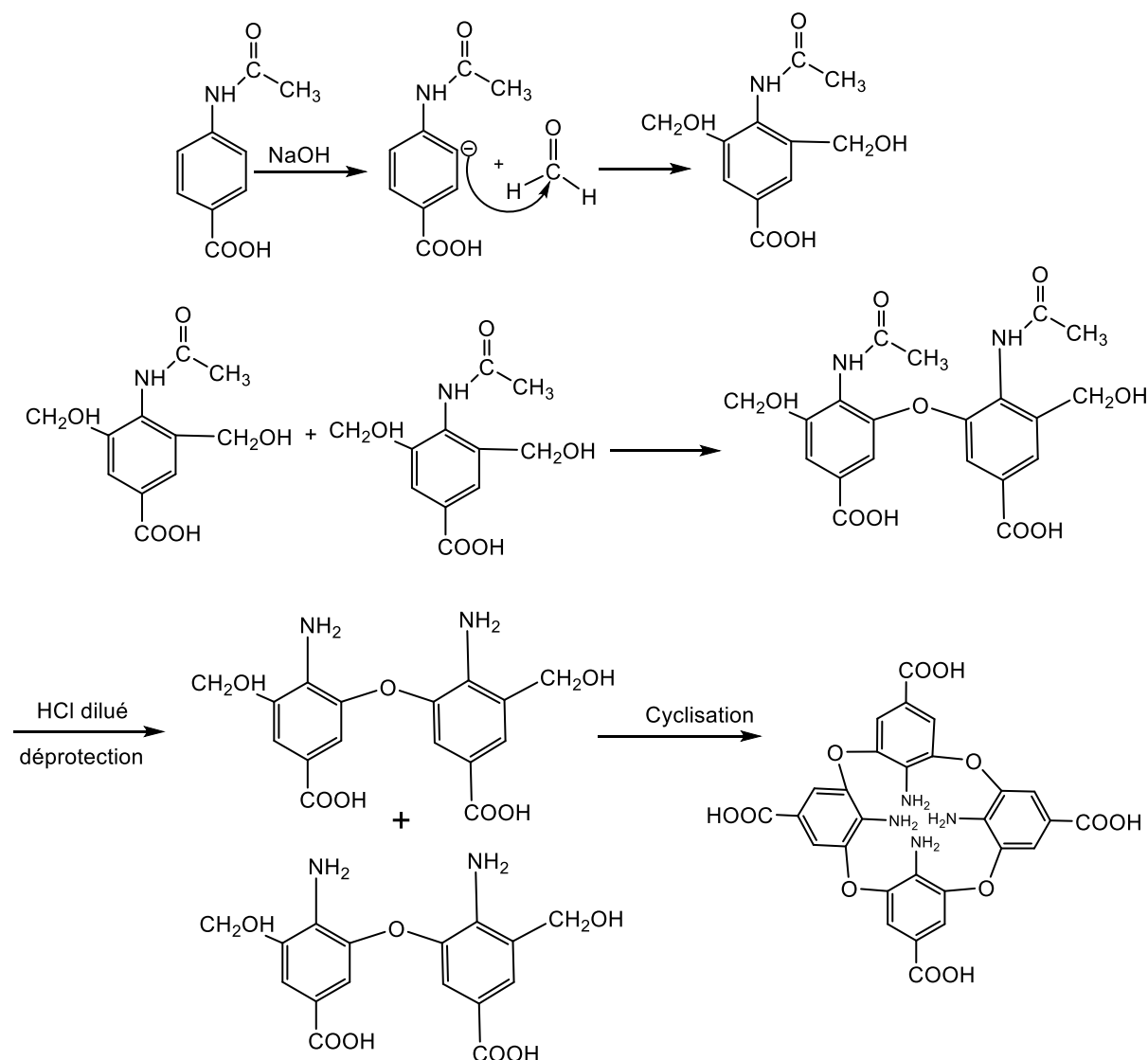
- **Mode opératoire :** Dans un ballon de 100 ml équipé d'un réfrigérant à reflux, introduire 0,5 mol de 4AP dans de l'éthanol jusqu'à dissolution complète. Ajouter ensuite 0,2 mol de formaldéhyde et 3 % d'hydroxyde de sodium NaOH. Laisser le mélange sous agitation pendant 5 h. Ajouter ensuite 3 ml d'eau froide, puis acidifier le mélange avec une solution d'acide chlorhydrique HCl 6 M. Enfin, filtrer le précipité obtenu et purifier le solide par recristallisation à chaud dans l'éthanol.

### ➤ Schéma réactionnel



## Partie expérimentale

### ➤ Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère 4AP-F :



### ➤ Test de solubilité

**Tableau II.18 :** test de solubilité d'oligomère 4AP-F en présence de NaOH

| Solvant    | Eau       | Ethanol           | Acétone | DMSO    | THF     | Dichlorométhane |
|------------|-----------|-------------------|---------|---------|---------|-----------------|
| Solubilité | insoluble | Soluble agitation | soluble | soluble | soluble | soluble         |

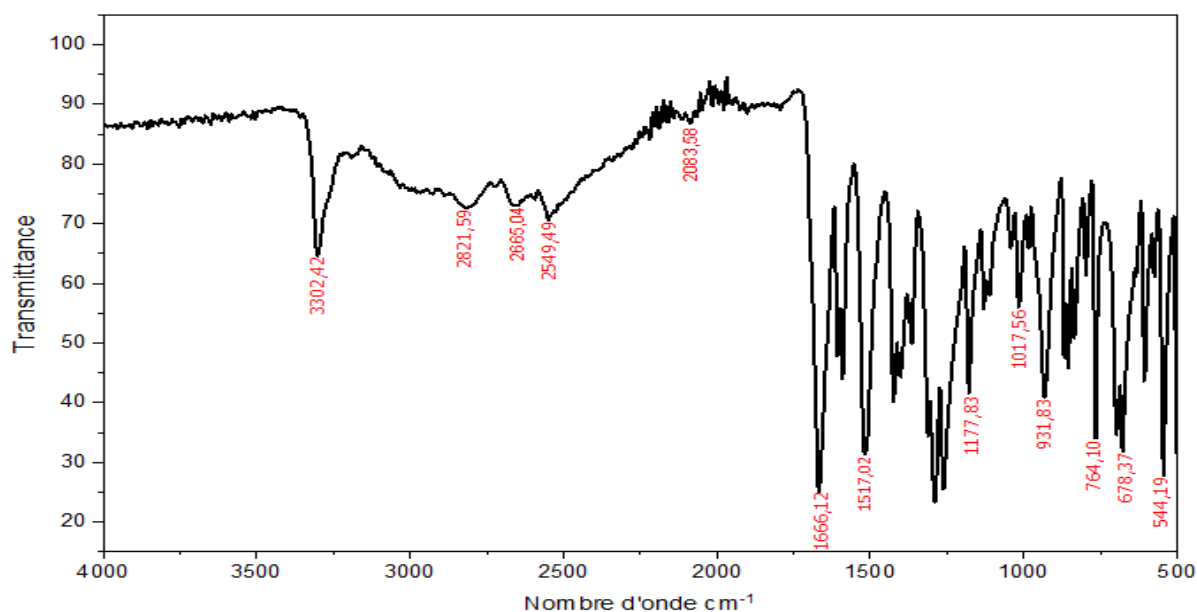
- **Température de fusion :** à l'aide d'un banc-kofler on a trouvé  $T_f$  d'oligomère égale à :

$$T_f = 250\text{ C}^\circ$$

- **Rendement :**  $R = 71.8\%$

## Partie expérimentale

### ■ Caractérisation avec spectroscopie IR :



**Figure II.22 :** spectre IR d'oligomère 4AP-F en présence de NaOH

**Tableau II.19 :** bandes d'adsorption caractéristiques d'oligomère 4AP-F

| Bande d'adsorption (cm <sup>-1</sup> ) | Attributions                                             |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 3302.42                                | Vibration d'élongation de la liaison NH amine secondaire |
| 2821                                   | Vibration d'élongation de la liaison OH acide            |
| 2083.58                                | Vibration d'élongation de la liaison C=N                 |
| 1666.12                                | Vibration d'élongation de la liaison C=O amide           |
| 1017.56                                | Vibration d'élongation de la liaison C-O éther           |

### ■ Interprétation :

- La bande d'adsorption vers 3302.42 **cm<sup>-1</sup>** confirme la protection de l'amine
- La bande caractéristique 2083.58 **cm<sup>-1</sup>** qui présente la base de schiff N=C=O
- La bande d'adsorption vers 1017.56 **cm<sup>-1</sup>** présente un éther

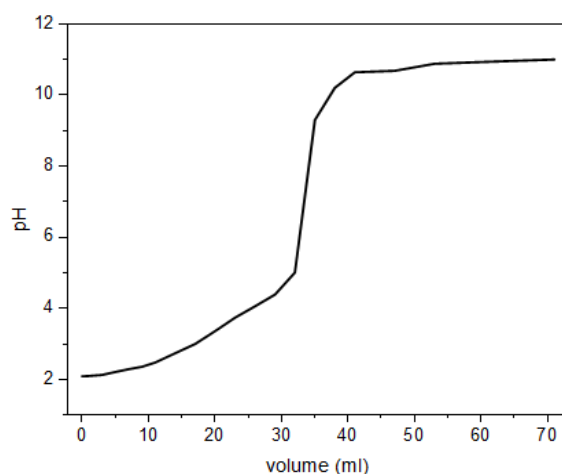
### ■ Calcul du pKa :

Le dosage des fonctions acide qui existent dans la résine se fait par la méthode en Gran (Gran 1952). Elle consiste à mettre 25 mg de 4AP-form dans un bécher contenant une solution de l'électrolyte NaNO<sub>3</sub> 0.01 M sous agitation pendant 24h pour déprotoner les groupements carboxylique du calixarène, ensuite on dose avec une solution de HNO<sub>3</sub> 0.01N,

## Partie expérimentale

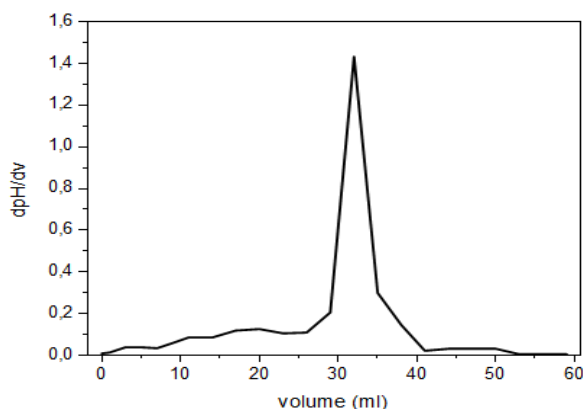
les fonctions carboxylique sont protonés et l'excès des protons libres dans la solution est dosé avec une solution de NaOH 0.01N. Les mesures ont été effectuées à une température 25C°

La courbe de titrage acido-basique voir **figure II.23** ci-dessous :



**Figure II.23:** courbe de titrage acido-basique d'oligomère 4AP-F

Pour déterminer le pKa de la solution de la calixarène on trace la courbe de  $dpH/dv$  en fonction du volume de NaOH ajouté le sommet de la courbe représente le point d'équivalence le pKa correspond au volume de demi-équivalence est 3



**Figure II.24 :** variation de  $dpH/dv$  en fonction du volume de NaOH ajouté

À partir de graphe  $dpH/dv=f(v)$  on l'ordonné du sommet correspond à  $V_{eq}= 33ml$  comme le pKa correspond du ph à la demi équivalence ( $v= 16.5 ml$ ) et on projetant cette valeur sur graphe, on aura  $pKa= 3$

### 4. b- voie alternative : application des principes de chimie verte

#### ➤ Synthèse de 4AP-F-Act en présence de NaOH

- **Mode opératoire :** Dans un ballon de 100 ml équipé d'un Dean-Starck, introduire 0,5 mol de 4AP dans de l'éthanol jusqu'à dissolution complète. Ajouter ensuite 0,2 mol de formaldéhyde activé et 3 % d'hydroxyde de sodium NaOH. Laisser le mélange sous agitation pendant 3 h. Ajouter ensuite 3 ml d'eau froide, puis acidifier le mélange avec une solution d'acide chlorhydrique HCl 6 M. Enfin, filtrer le précipité obtenu et purifier le solide par recristallisation à chaud dans l'éthanol.

- **Test de solubilité :**

**Tableau II.20 :** test de solubilité de l'oligomère 4AP-F-Act

| Solvant    | Eau       | Ethanol         | Acétone | DMSO    | THF       | chloroforme  |
|------------|-----------|-----------------|---------|---------|-----------|--------------|
| Solubilité | insoluble | Soluble à chaud | soluble | soluble | insoluble | Soluble 86 % |

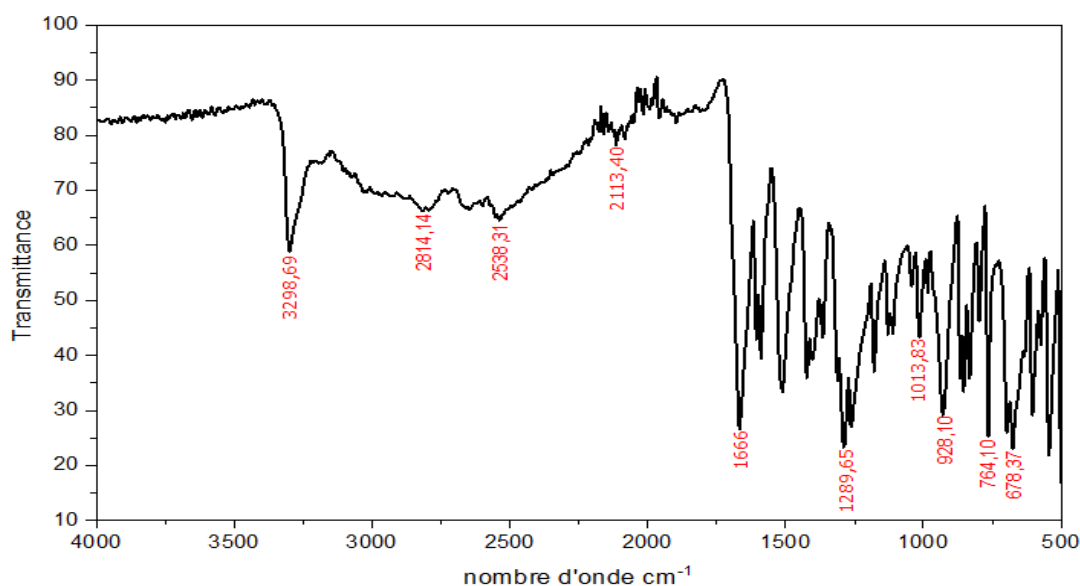
- **Température de fusion :** à l'aide d'un banc-kofler on a trouvé  $T_f$  d'oligomère égale à :

$$T_f = 250\text{ C}^\circ$$

- **Rendement :**  $R = 70\%$

## Partie expérimentale

### Caractérisation avec spectroscopie IR



**Figure II.25 :** spectre IR d'oligomère 4AP-F-Act en présence de NaOH

**Tableau II.21 :** bandes d'adsorption caractéristiques d'oligomère 4AP-F-Act

| Bande d'adsorption (cm <sup>-1</sup> ) | Attributions                                             |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 3298.69                                | Vibration d'élongation de la liaison NH amine secondaire |
| 2814                                   | Vibration d'élongation de la liaison OH acide            |
| 2113.40                                | Vibration d'élongation de la liaison C=N                 |
| 1666                                   | Vibration d'élongation de la liaison C=O amide           |
| 1013.83                                | Vibration d'élongation de la liaison C-O éther           |

### Interprétation :

- La bande d'adsorption vers 3298.69 **cm<sup>-1</sup>** confirme la protection de l'amine
- La bande caractéristique 2113.40 **cm<sup>-1</sup>** qui présente la base de schiff N=C=O
- La bande d'adsorption vers 1013.83 **cm<sup>-1</sup>** présente un éther

### ➤ Synthèse de 4AP-Gly a la présence de NaOH

- **Synthèse de Glyoxal :** Dans un ballon de 100 ml équipé d'un réfrigérant à reflux, dissoudre 0,25 g de sulfate de cuivre pentahydraté (CuSO<sub>4</sub> \ 5H<sub>2</sub>O) dans 50 ml d'eau distillée, puis ajouter 6,2 g d'éthylène glycol. Chauffer le mélange réactionnel à 50 °C sous agitation. Ajouter ensuite 15 ml de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 %) goutte à goutte sur une période de 30 min, puis maintenir sous agitation pendant 2 h. Laisser refroidir le milieu réactionnel à température ambiante. La coloration bleue initiale, caractéristique de la présence des ions complexes de cuivre (Cu<sup>2+</sup>) est ensuite éliminée par

## Partie expérimentale

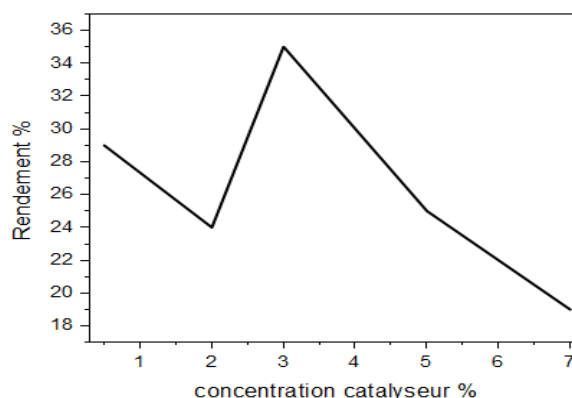
L'ajout progressif d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH jusqu'à atteindre un pH = 8, provoquant la précipitation du cuivre.

### Etude des facteurs : concentration de catalyseur et le temps :

Dans quatre flacons propres et secs, nous mettons dans chacun 0.5 M de 4AP et en séquence 0.5 M de glyoxal et deux goutte de solution NaOH de différent concentration (0.5 % ,2%, 3% 5% et 7%), on les prolonge les flacons dans un cristalliseur contenant eau chaude 80 C° avec une agitation du différente durée (30min, 1h, 2h, 4h, 5 h)

**Tableau II.22** : évolution du rendement de réaction de polycondensation de 4AP-Gly de différent Concentration catalyseur

| Concentration catalyseur | 0.5 % | 2%  | 3%  | 5%  | 7%   |
|--------------------------|-------|-----|-----|-----|------|
| Rendement %              | 29%   | 24% | 35% | 25% | 19 % |

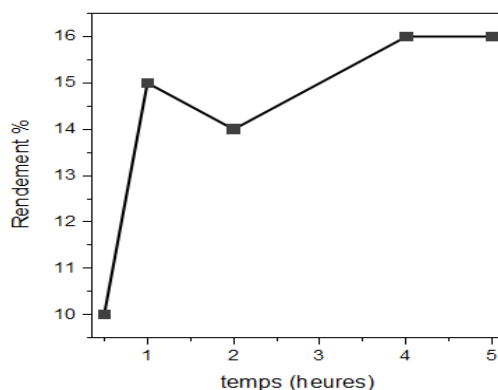


**Figure II.26** : évolution du rendement d'oligomère 4AP-Gly de différente concentration catalyseur

**Tableau II.23** : évolution du rendement de réaction de polycondensation de 4AP-Gly à différente durée

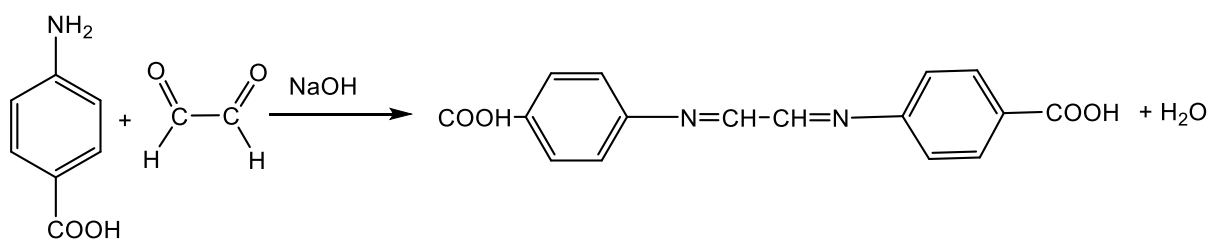
| Temps       | 30 min | 1h  | 2h  | 4h  | 5h   |
|-------------|--------|-----|-----|-----|------|
| Rendement % | 10%    | 15% | 14% | 16% | 16 % |

## Partie expérimentale



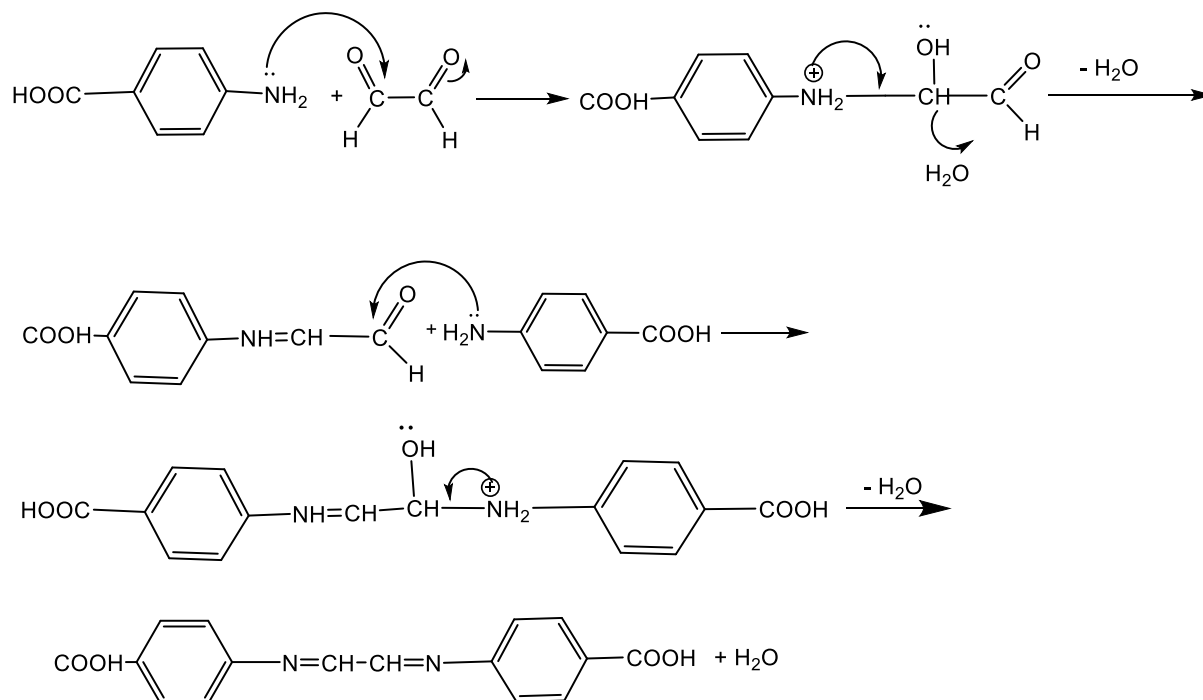
**Figure II.27 :** évolution du rendement d'oligomère 4AP-Gly de différente durée

- ✚ **Résultats et discussions :** D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le rendement optimal est obtenu pour une concentration en catalyseur de 3 % et une durée de réaction de 4 h
- **Mode opératoire :** Dans un ballon de 100 ml équipé d'un Dean-Starck, introduire 0,5 mol de 4AP dans de l'éthanol jusqu'à dissolution complète. Ajouter ensuite 0,2 mol de glyoxal et 3 % d'hydroxyde de sodium NaOH. Laisser le mélange sous agitation pendant 4 h. Ajouter ensuite 3 ml d'eau froide, puis acidifier le mélange avec une solution d'acide chlorhydrique HCl 6M. Enfin, filtrer le précipité obtenu et purifier le solide par recristallisation à chaud dans l'éthanol
- **Schéma réactionnel :**



## Partie expérimentale

- Mécanisme réactionnel de la synthèse d'oligomère 4AP-Gly :



- Test de solubilité

**Tableau II.24 :** test de solubilité de l'oligomère 4AP-Gly

| Solvant    | Eau       | Ethanol         | Acétone         | DMSO    | THF     | chloroforme  |
|------------|-----------|-----------------|-----------------|---------|---------|--------------|
| Solubilité | insoluble | Soluble à chaud | Soluble à chaud | soluble | soluble | Soluble 87 % |

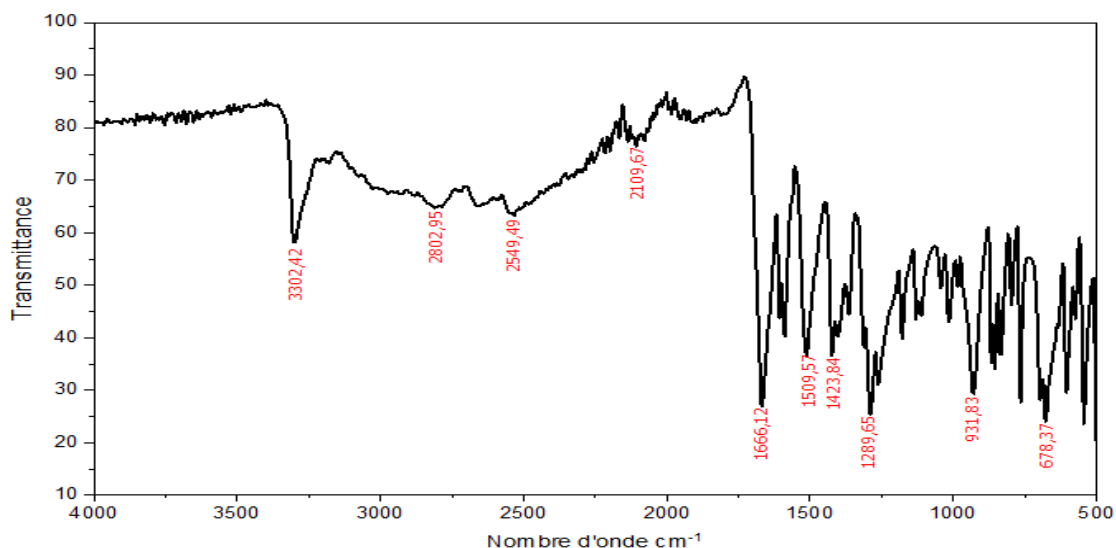
- Température de fusion :** à l'aide d'un banc-kofler on a trouvé  $T_f$  d'oligomère égale à :

$T_f = 245\text{ °C}$

- Rendement :**  $R = 82.6\%$

## Partie expérimentale

### Caractérisation avec spectroscopie IR



**Figure II.28** : spectre IR d'oligomère 4AP-Gly en présence de NaOH

**Tableau II.25** : bandes d'adsorption caractéristiques d'oligomère 4AP-Gly

| Bande d'adsorption (cm <sup>-1</sup> ) | Attributions                                          |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 3302.42                                | Vibration d'élongation de liaison NH amine secondaire |
| 2109.67                                | Vibration d'élongation de la liaison C=N              |
| 2802.95                                | Vibration d'élongation de la liaison d'OH acide       |
| 1666.12                                | Vibration d'élongation de la liaison C=O amide        |
| 1289.65                                | Vibration d'élongation de la liaison C-O acide        |

### Interprétation :

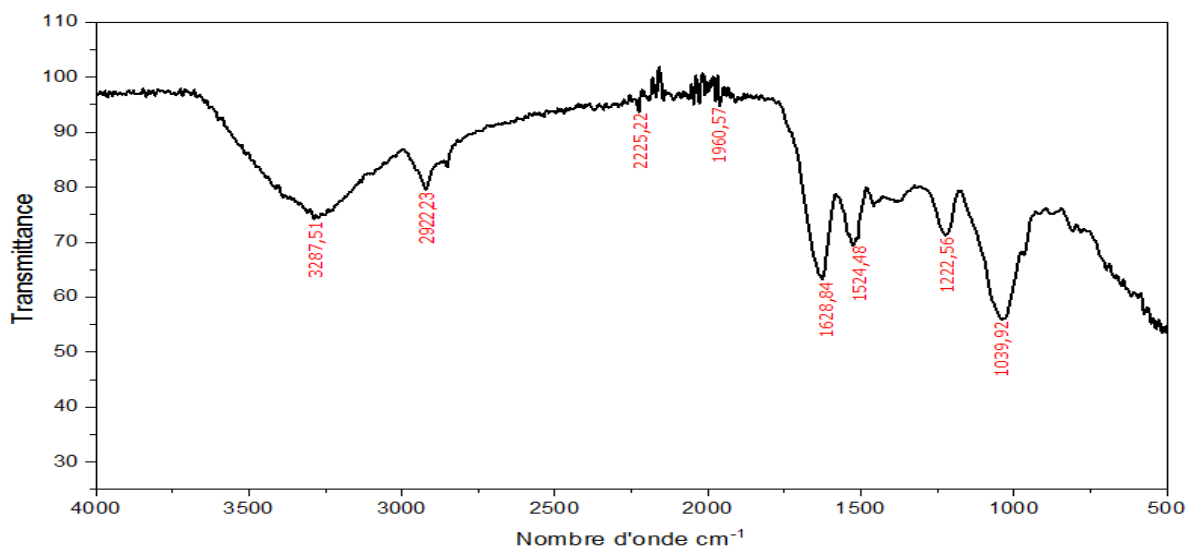
- La bande d'adsorption vers 3302.42 **cm<sup>-1</sup>** confirme la protection de l'amine
- La bande caractéristique 2109.67 **cm<sup>-1</sup>** qui présente la base de schiff N=C=O
- La bande caractéristique 2802.95 **cm<sup>-1</sup>** confirme la présence de l'acide (intact)

### ➤ Extraction du monomère pABA à partir de la levure :

▪ **Mode opératoire** : broyer 50 g de levure de boulanger (expiré), dans un ballon équipé d'un réfrigérant mettre 400ml d'eau distillé et 2g de NaHCO<sub>3</sub> et levure, chauffer le mélange pendant une heure à 80 C°. Filtrer à chaud, extraire le résidu puis acidifier jusqu'à pH=2 ; refroidir dans un bain de glace filtrer et sécher. Recrystalliser dans eau-éthanol

▪ **Rendement** : **R= 6 %**

### ■ Caractérisation avec spectroscopie IR



**Figure II.29 :** spectre IR d'extraction du monomère pABA à partir de la levure

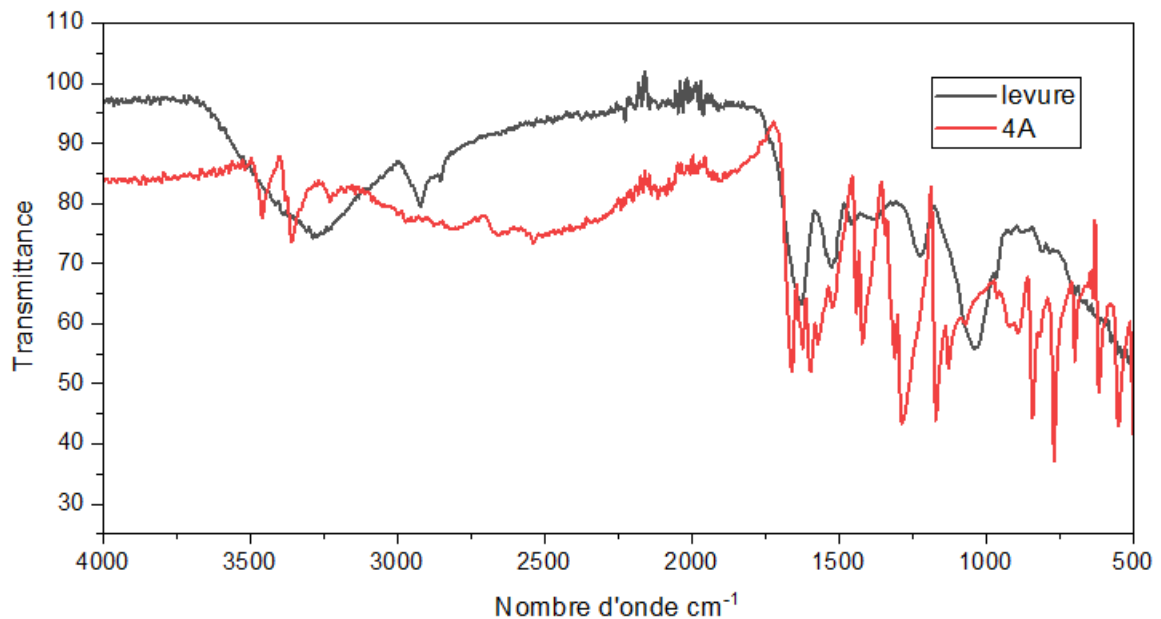
**Tableau II.26 :** bandes d'adsorption caractéristiques du monomère pABA à partir de la levure

| Bande d'adsorption (cm <sup>-1</sup> ) | Attributions                                           |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 3287.54                                | Vibration d'élongation de la liaison NH primaire       |
| 2922                                   | Vibration d'élongation de la liaison CH                |
| 1628                                   | Vibration d'élongation de la liaison NH amine primaire |
| 1222.56                                | Vibration d'élongation de la liaison C-O acide         |

### ■ Interprétation :

- La bande d'adsorption vers 3287.54 **cm<sup>-1</sup>** et 1628 **cm<sup>-1</sup>** correspond à la présence de fonction amine primaire NH<sub>2</sub>
- La présence de la bande vers 2922 **cm<sup>-1</sup>** correspond à la liaison CH (peut être des impuretés)
- La bande d'adsorption 1222 **cm<sup>-1</sup>** confirme la présence de l'acide carboxylique

- Comparaison entre pABA et pABA extraite de levure



**Figure II.30** : spectre IR de comparaison entre pABA et celui extrait de la levure

### ✚ Résultats et discussions

Nous remarquons une légère différence entre les deux spectres à cause de la présence de l'eau

## 5 Application des oligomères

### 5.1 Application physico-chimique : (rétention du bleu méthylène sur les oligomères)

- Protocole expérimental

#### 1. Préparation des solutions

Préparer une solution mère de bleu de méthylène à 100 mg/L dans l'eau distillée. À partir de cette solution, préparer les dilutions nécessaires pour l'étalonnage (ex : 0.1, 0.4, 0.8, 1, mg/L) et pour les essais d'adsorption.

**Tableau II.27** : courbe d'étalonnage de BM

| Concentration (mg/l) | 0.1   | 0.4   | 0.8   | 1     |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| Absorbance (nm)      | 0.166 | 0.422 | 0.827 | 0.862 |

### 2. Courbe d'étalonnage

Mesurer l'absorbance de chaque solution étalon au spectrophotomètre UV-Vis à  $\lambda = 664 \text{ nm}$ . Tracer  $A = f(C)$  pour obtenir la droite de calibration (loi de Beer-Lambert).

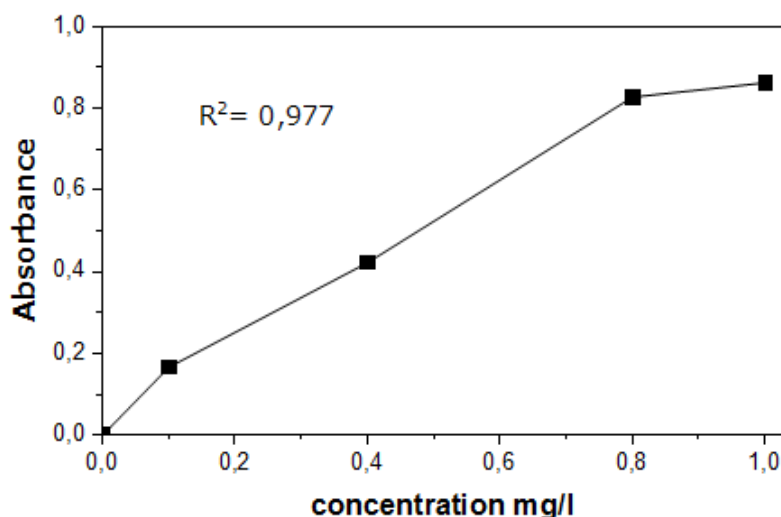


Figure II.31 : courbe d'étalonnage de BM

Le coefficient de détermination obtenu,  $R^2 = 0,977$ , confirme une bonne linéarité de la courbe sur la plage de concentrations étudiée. La concentration initiale retenue pour les essais d'adsorption est  $C_0 = 0,4 \text{ mg/L}$ .

### 4. Effet du temps de contact (cinétique)

Afin d'évaluer la cinétique d'adsorption, une solution de BM à concentration fixe ( $C_0 = 0,4 \text{ mg/L}$ ) est mise en contact avec une masse d'oligomère de **0,05 g** dans un volume de **20 ml**, sous agitation moyenne et à température ambiante.

Des prélèvements sont effectués à intervalles de temps réguliers : **5, 10, 15, 30, 35, 60 et 120 minutes**. Chaque aliquote est filtrée, puis son absorbance est mesurée au spectrophotomètre UV afin de déterminer la concentration résiduelle en solution.

Le taux de rétention **R (%)** est calculé pour chaque prélèvement selon la relation :

$$R (\%) = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \cdot 100$$

Où  $A_0$  est l'adsorption initiale et  $A_f$  l'adsorption finale. L'évolution **R(%) = f(t)** est ensuite tracée afin d'identifier le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

### 5- Analyses infra rouge

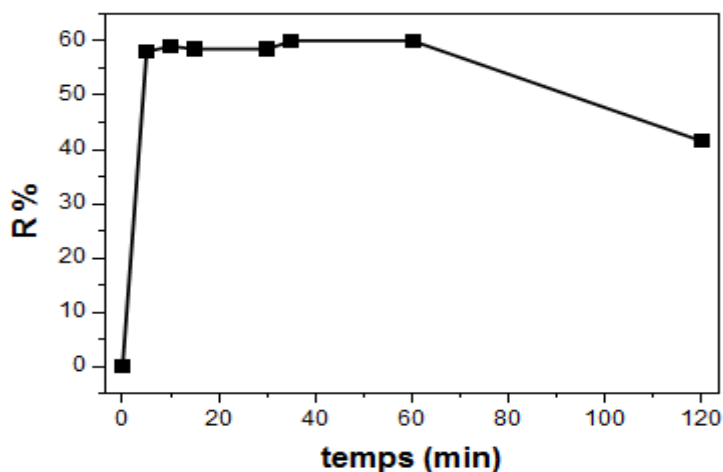
À l'issue de l'essai cinétique, l'oligomère chargé en bleu de méthylène est récupéré par filtration, puis séché à température ambiante jusqu'à masse constante. Une analyse infrarouge est ensuite réalisée sur les deux échantillons avant et après adsorption suivants, afin de mettre en évidence les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

#### ➤ Application sur Ph-F

##### ▪ Effet de temps

**Tableau II.28 : effet de temps de Ph- F**

| Temps (min) | 5     | 10    | 15    | 30    | 35    | 60    | 120   |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| absorbance  | 0.084 | 0.082 | 0.083 | 0.083 | 0.080 | 0.080 | 0.117 |
| R%          | 58    | 59    | 58.5  | 58.5  | 60    | 60    | 41.5  |



**Figure II.32 : courbe de rendement en fonction de temps de Ph-F**

#### ➤ Application sur Ph-F-Act

##### ▪ Effet de temps

**Tableau II.29 : effet de temps sur Ph-F-Act**

| Temps (min) | 5     | 10    | 15    | 30    | 35    | 60    | 120   |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| absorbance  | 0.115 | 0.060 | 0.075 | 0.066 | 0.066 | 0.066 | 0.134 |
| R%          | 42.5  | 70    | 62.5  | 67    | 67    | 67    | 78.5  |

## Partie expérimentale

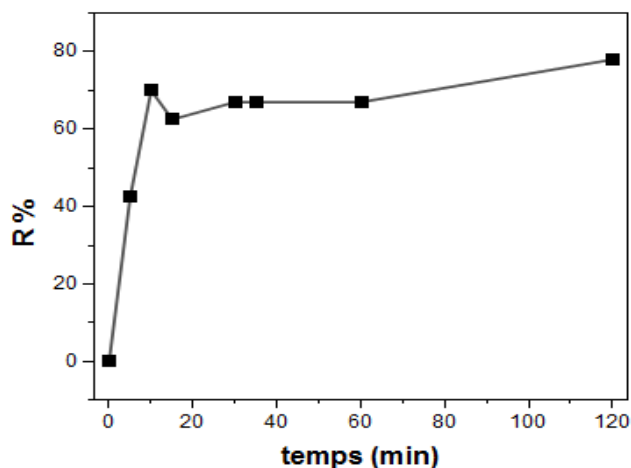


Figure II.33 : courbe de rendement en fonction de temps de Ph-F-Act

### ➤ Application sur 4AP-F

#### ▪ Effet de temps

Tableau II.30 : effet de temps sur 4AP-F

| Temps (min) | 5     | 10    | 15    | 30    | 35    | 60    | 120   |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| absorbance  | 0.09  | 0.039 | 0.039 | 0.016 | 0.052 | 0.021 | 0.024 |
| R%          | 78.87 | 90.84 | 90.84 | 96.24 | 87.79 | 95    | 94.36 |

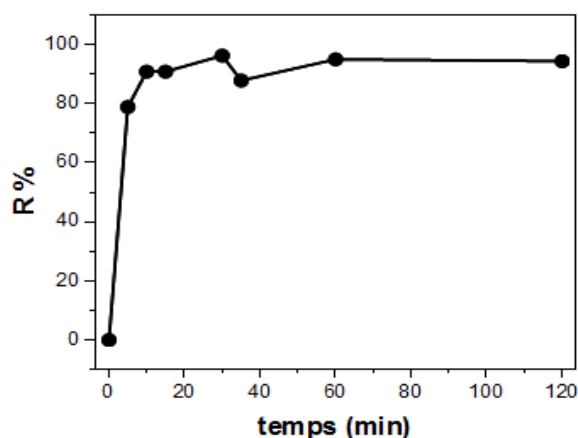


Figure II.34 : courbe de rendement en fonction de temps de 4AP-F

### ➤ Application sur 4AP-F-Act

#### ▪ Effet de temps

Tableau II.31 : effet de temps sur 4AP-F-Act

| Temps (min) | 5     | 10    | 15    | 30    | 35    | 60    | 120   |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Absorbance  | 0.190 | 0.195 | 0.207 | 0.191 | 0.195 | 0.194 | 0.197 |
| R%          | 45.4  | 44    | 40.51 | 45.11 | 43.96 | 44.25 | 43.39 |

## Partie expérimentale

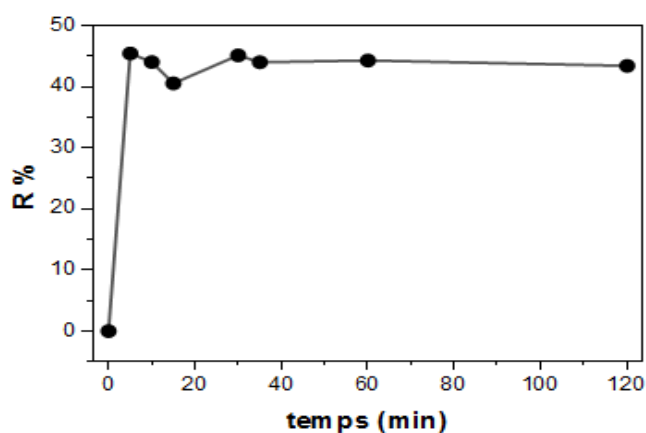


Figure II.35 : courbe de rendement en fonction de temps de 4AP-F-Act

### ■ Spectre Infra Rouge

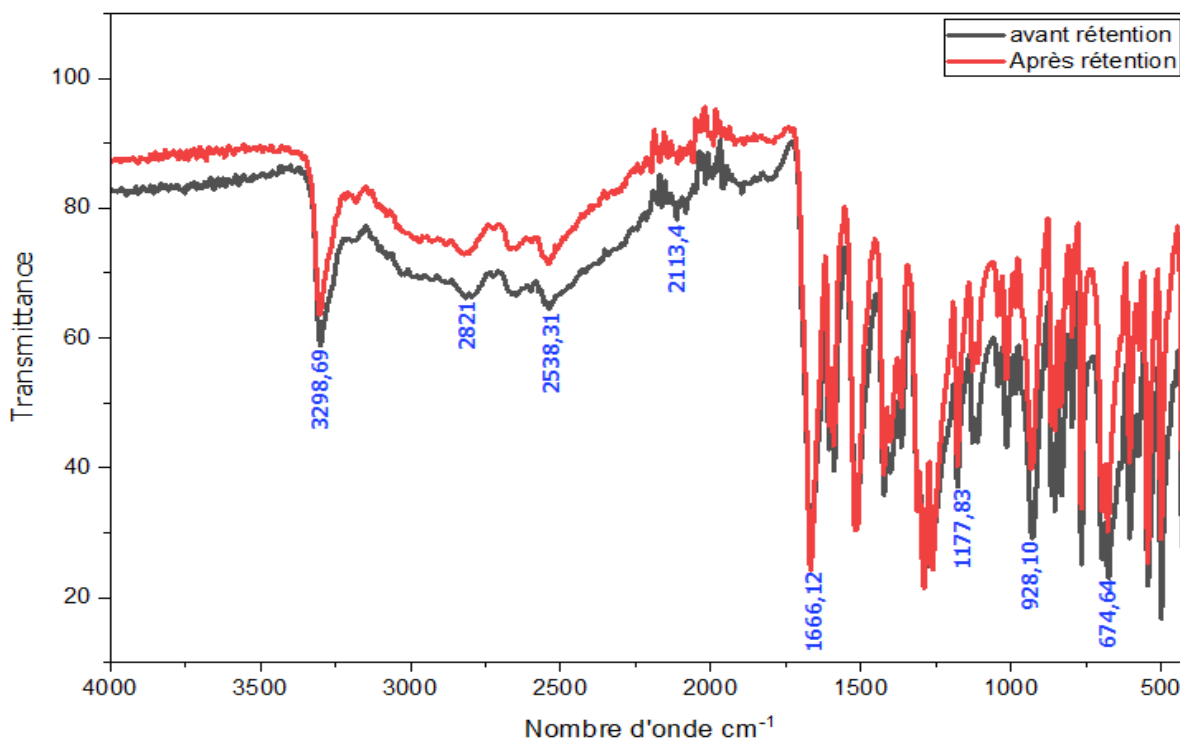


Figure II.36 : spectres comparative entre 4AP-F-Act avant et après rétention

### ■ Interprétation

- **3400–3200 cm⁻¹**: La bande large attribuée aux elongations O–H et N–H s'élargit et se décale légèrement vers les basses fréquences après rétention
- **2900 cm⁻¹**: Une légère modification de l'intensité des bandes C–H est observée, suggérant l'implication des chaînes aliphatiques dans les interactions hydrophobes avec le noyau aromatique du colorant
- **1600 cm⁻¹**: L'apparition ou le renforcement d'une bande dans cette zone est attribué aux vibrations C=N et C=C du noyau thiazinique du BM. Cette bande constitue la signature la plus directe de la présence du colorant sur l'adsorbant

## Partie expérimentale

- **1000–500  $\text{cm}^{-1}$  (empreinte digitale)** — L'intensification et la modification des bandes dans cette région confirment les interactions et les liaisons de coordination entre les hétéroatomes du BM (S, N) et les sites actifs de l'oligomère

### Discussion et résultats

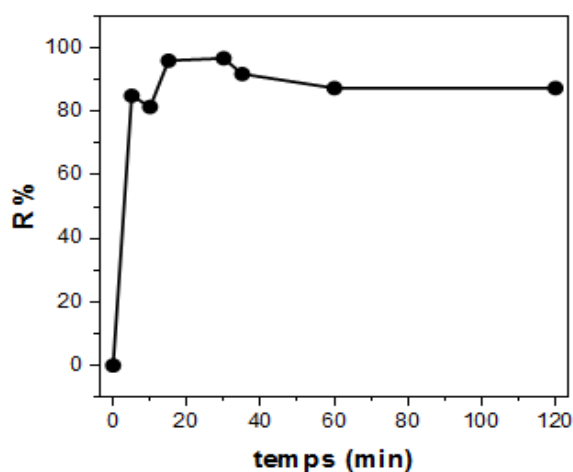
Les modifications observées entre le spectre noir (oligomère avant rétention) et le spectre rouge (oligomère après rétention) confirment que la rétention du bleu de méthylène s'est bien produite.

#### ➤ Application sur 4AP-Gly

##### ▪ Effet de temps

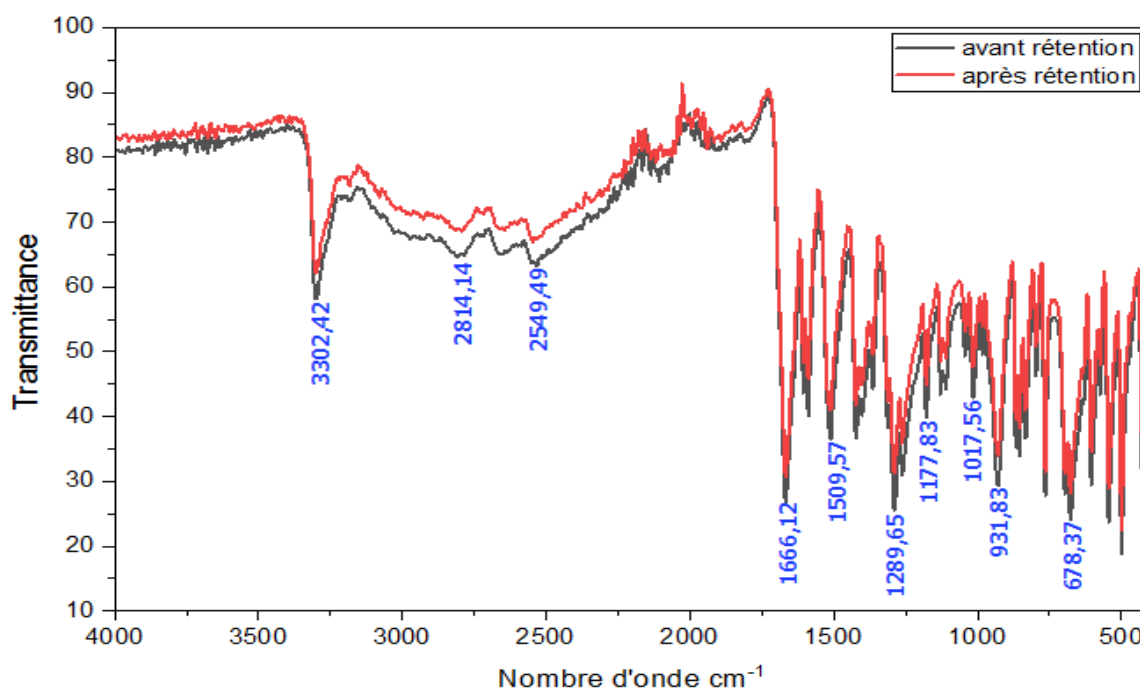
**Tableau II.37 : effet de temps sur 4AP-Gly**

| Temps (min) | 5     | 10    | 15    | 30    | 35    | 60    | 120   |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| absorbance  | 0.064 | 0.079 | 0.017 | 0.014 | 0.035 | 0.054 | 0.054 |
| R%          | 84.97 | 81.45 | 96    | 96.71 | 91.78 | 87.32 | 87.32 |



**Figure II.37 : courbe de rendement en fonction de temps de 4AP-Gly**

### ■ Spectre infra rouge



**Figure II.38** : spectres comparative entre 4AP-Gly avant et après rétention

### ■ Interprétation :

- **2814  $\text{cm}^{-1}$**  : Une légère modification de l'intensité des bandes C–H est observée, suggérant l'implication des chaînes aliphatiques dans les interactions hydrophobes avec le noyau aromatique du colorant
- **1666 et 1509  $\text{cm}^{-1}$**  : le renforcement d'une bande dans cette zone est attribué aux vibrations C=N et C=C du noyau thiazinique du BM. Cette bande constitue la signature la plus directe de la présence du colorant sur l'adsorbant
- **1000–500  $\text{cm}^{-1}$  (empreinte digitale)** — L'intensification et la modification des bandes dans cette région confirment les interactions et les liaisons de coordination entre les hétéroatomes du BM (S, N) et les sites actifs de l'oligomère

### ✚ Discussion et résultats

Les modifications observées entre le spectre noir (oligomère avant rétention) et le spectre rouge (oligomère après rétention) confirment que la rétention du bleu de méthylène s'est bien produite.

### 2 Application biologique : activités antibactérienne

Il existe plusieurs méthode pour étudier l'activité antibactérienne des matériaux, la technique choisis est : la technique de la diffusion dans un milieu gélosé

L'étude de l'activité antibactérienne de notre oligomère synthétisée a été faite par la méthode de diffusion sur milieu Mueller Hinton solide. Dans ce cas, l'ensemencement sur la gélose est effectué à l'aide d'écouvillons stériles. Puis on assure le dépôt des disques d'antibiotiques (oligomère). Après une incubation on examine macroscopiquement l'apparition des zones d'inhibition autour du dépôt d'oligomère (**réaliser au niveau de laboratoire de biologie Saïda**)

- Application sur phénol-F-Act



**Figure II.39** : les zones d'inhibition de Ph-F-Act

**Tableau II.37:** résultats obtenu par la technique de diffusion sur un milieu gélosé sur phénol-Act

| Bactéries               | Bacillus subtilis | Staphylococcus aureus | Candida albicans |
|-------------------------|-------------------|-----------------------|------------------|
| Zone d'inhibitions (mm) | 16                | 18                    | 21               |

### ✚ Résultats et discussion

Selon la figure il ya une apparition des zones d'inhibition (16mm, 18mm et 21 mm pour *Bacillus subtilis* , *Staphylococcus aureus* et *Candida albicans* successivement ) . Cela suggère que phénol-Act possède aussi une activité **antifongique** notable.

## Conclusion générale

Dans le but d'élaborer des nouveaux matériaux avec des propriétés bien définies et dans le domaine de chimie verte nous avons préparé des oligomères linéaire et cyclique

Dans un premier temps nous avons synthétiser par une réaction de polycondensation en parallèle, des oligomères linéaires et des oligomères cycliques selon deux voies : une voie conventionnelle, utilisant le phénol et le formaldéhyde commercial en présence de catalyseurs classiques, et une voie alternative s'appuyant sur des principes de chimie verte, à savoir la régénération du formaldéhyde expiré, la valorisation de la lignine extraite de l'écorce et du pABA extrait de la levure où sa période de sa validité est expiré , ainsi que l'utilisation du glyoxal comme aldéhyde de substitution. Les résultats obtenus confirme la faisabilité du concept de valorisation des déchets biologiques comme source de monomère, ouvrant une piste à optimiser plutôt qu'à écarter.

Deuxièmement, la caractérisation par spectroscopie infrarouge a confirmé, pour chaque produit, la formation des ponts méthylène attribué a la bande  $2929.68\text{ cm}^{-1}$ , et pont éther vers  $1017\text{ cm}^{-1}$ , la conservation de fonction amine primaire a la fin de la réaction confirme la protection caractérisé par la bande  $3302.42\text{ cm}^{-1}$  (un seul pic) qui présente la liaison NH secondaire ainsi que la di substitution ortho/para caractéristique de la cyclisation recherchée.

Enfin, l'application sur le colorant par l'étude de la rétention du bleu de méthylène a mis en évidence la supériorité des oligomères cycliques à base de 4AP par rapport aux oligomères linéaires phénoliques Ce résultat conforte l'hypothèse selon laquelle la cavité supramoléculaire et la multiplicité des sites fonctionnels ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}-$ ) des structures cycliques favorisent les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène et les empilements  $\pi-\pi$  avec le colorant cationique.

L'étude de l'activité antibactérienne a révélé une activité significative pour l'oligomère ph-F-Act, actif sur *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* et *Candida albicans*,.



## Résumé

Les polymères cycliques, et plus particulièrement les calixarènes, constituent une classe de macrocycles phénoliques dotés d'une cavité supramoléculaire capable de complexer sélectivement des espèces ioniques ou moléculaires, ce qui leur confère un intérêt majeur en chimie de la reconnaissance, en traitement des eaux et en matériaux fonctionnels. Cependant, leur synthèse conventionnelle repose sur des réactifs toxiques (phénol, formaldéhyde) et des conditions énergivores, peu compatibles avec les exigences environnementales actuelles. Ce travail propose donc une étude comparative entre une voie de synthèse conventionnelle et une voie alternative s'appuyant sur les principes de la chimie verte, en substituant le phénol et le formaldéhyde commerciaux par des ressources renouvelables ou régénérées : lignine extraite de l'écorce, acide 4-aminobenzoïque (PABA) extrait de levure périmée, formaldéhyde réactivé et glyoxal. Des oligomères linéaires (P-F, P-FAct, lignine) et cycliques (4AP-Acétone, 4AP-form, 4AP-Act, 4AP-Gly) ont ainsi été synthétisés en chimie verte, puis caractérisés par spectroscopie infrarouge, avec optimisation des paramètres opératoires (rapport molaire, température, catalyseur, durée). Ces résultats valident la faisabilité d'une synthèse plus respectueuse de l'environnement pour ce type de macrocycles

## Abstract

"Cyclic polymers, and more particularly calixarenes, constitute a class of phenolic macrocycles equipped with a supramolecular cavity capable of selectively complexing ionic or molecular species, which gives them major interest in recognition chemistry, water treatment, and functional materials. However, their conventional synthesis relies on toxic reagents (phenol, formaldehyde) and energy-intensive conditions, which are poorly compatible with current environmental requirements. This work therefore proposes a comparative study between a conventional synthetic route and an alternative route based on the principles of green chemistry, by substituting commercial phenol and formaldehyde with renewable or regenerated resources: lignin extracted from bark, 4-aminobenzoic acid (PABA) extracted from expired yeast, reactivated formaldehyde, and glyoxal. Linear (phenol-form, phenol-Act, lignin) and cyclic (4AP-Acetone, 4AP-form, 4AP-Act, 4AP-Gly) oligomers were thus synthesized, then characterized by infrared spectroscopy, melting point measurement, and solubility testing, with optimization of the operating parameters (molar ratio, temperature, catalyst, duration). These results validate the feasibility of a more environmentally friendly synthesis for this type of macrocycle."

## المخلص

(phenolic macrocycles) الفينولية cycles، فئة من الماكرو (calixarenes) تُشكل البوليمرات الحلقية، ولا سيما الكاليكسارين قادر على تعقيد الأنواع الأيونية أو الجزيئية بشكل انتقائي، مما يمنحها أهمية (supramolecular cavity) المزودة بتجويف فوق جزيئي كبرى في كيمياء التعرف، ومعالجة المياه، والمواد الوظيفية. ومع ذلك، يعتمد تصنيعها التقليدي على كواشف سامة (الفينول، الفورمالديهايد) وظروف مستهلكة للطاقة، وهي أمور لا تتوافق كثيراً مع المتطلبات البيئية الحالية. وبناءً على ذلك، يقدم هذا العمل دراسة مقارنة بين مسار تصنيع تقليدي ومسار بديل يعتمد على مبادئ الكيمياء الخضراء، وذلك عبر استبدال الفينول والفورمالديهايد التجاريين بموارد متجددة أو المستخلص من خميرة منتهية الصلاحية، والفورمالديهايد (PABA) مُعاد تدويرها: اللغنين المستخلص من اللحاء، وحمض 4-أمينوبنزويك AP-Acetone، وحلقية (4) (phenol-form، phenol-Act، lignin) المُنشط، والجليوكزال. وهكذا، تم تصنيع أوليغومرات خطية، ثم تم تمييزها وفحصها بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مع تحسين المعلمات التشغيلية (4AP-form، 4AP-Act، 4AP-Gly) (النسبة المولية، درجة الحرارة، المحفز، والمدة). وتؤكد هذه النتائج جدوى وإمكانية تحقيق تصنيع أكثر احتراماً للبيئة لهذا النوع من cycles الماكرو