



UNIVERSITE DE OUARGLA

**Faculté des sciences et sciences
de l'ingénieur**

N° d'ordre :
N° de série :

Département de génie des procédés

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Chimie organique

Option : Chimie organique industrielle

Par : LAMIA KATEB

Thème

**Production des époxydes à partir des alcènes
en utilisant un support d'argile**

Soutenu publiquement le : 19 / 05 / 2004

Devant le jury composé de :

Mr Touhami Lanez	M.Conférences,Univ.Ouargla	Président
Mr Meghezzi Ahmed	M.Conférences,Univ.Biskra	Examineur
Mr Sakhri Lakhdar	M.Conférences,Univ.Ouargla	Examineur

2003 /2004

Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe de respect et de reconnaissances à :

- Mes parentes les deux les plus chers dans le monde pour toute leurs tendresse et les sacrifices consentis à mon éducation et à ma formation et qui n'ont d'égal que le témoignage de ma profonde reconnaissance..

Je le dédie également à :

- Mon mari Kamel, et ma famille (Oumi Zohra, Oncle Rabeh, Messouda).
- A mes frères et sœurs Assia, Abdelaziz, Abderazek, Fatima, Djihad.
- A toute ma grande famille et tous mes proches.
- A ceux qui me sont chères.

A la mémoire du défunt Mohamed Elhadi.

Lamia

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord mon promoteur Dadamoussa Belkhir Maître de conférence et doyen de la faculté de sciences et sciences de l'ingénieur à l'université de Ouargla, pour avoir accepté de diriger ce travail, et pour tous ses conseils et ses encouragements, afin de mener à terme ce travail.

Mes remerciements s'adresse aussi a Monsieur Hafsi Abdelatif Maître Assistant (Enseignant associé à l'Université de Ouargla) et Chef de Département de Laboratoire des Travaux Publics du Sud, pour son aide efficace tout au long de mon travail.

Je tiens également à exprimé ma reconnaissance a Lanez Touhami Maître de conférence à l'université de Ouargla pour avoir accepter de présider le jury de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Meghezzi Ahmed Maître de conférence à l'université de Biskra, de l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger mon travail.

Toute ma reconnaissance va à Monsieur Sekhri Lakhdar Maître de conférences à l'université de Ouargla. Je lui exprime mes sincères remerciement pour sa participation au jury de ce travail.

Je remercie docteur Hadj Mahammed Mahfoud pour m'avoir accepter au sein de son laboratoire pour la réalisation de ce travail.

Je remercie également Mebarka Kriker ingénieur de laboratoire au niveau de l'université de Ouargla pour, son aide précieux et ses encouragements.

Je ne saurais pas oublier à remercier mon mari, ma famille, et mes amis surtout Mademoiselle Kabdi Soumia et Madame Kateb Rima.

Mes remerciements vont à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

LISTE DES FIGURES

	page
Figure I.1 Complexe Mn-Salen.	07
Figure I.2 Structure générale de porphérine de fer.	08
Figure II.1 Disposition des feuillets dans un grain.	14
Figure II.2 Feuillet dans une particule d'argile.	14
Figure II.3.a Unité structurale tétraédrique.	15
Figure II.3.b Couche structurale tétraédrique.	15
Figure II.4.a Unité structurale octaédrique.	16
Figure II.4.b Couche structurale octaédrique.	16
Figure II.5 Représentation schématique d'une structure.	16
Figure II.6 Représentation de la structure minéralogique d'une particule argileuse	17
Figure II.7.a Particule de la Kaolinite.	18
Figure II.7.b Particule de la Montmorillonite.	18
Figure II.7.c Particule de l'Illite	18
Figure II.8 Distribution des ions près de la surface de la particule selon le concept de la double couche.	21
Figure II.9 Ecartement des feuillets après hydratation des cations	22
Figure II.10 Illustration des formes de l'eau dans les argiles.	23

Figure III.1	Montage employé pour l'activation chimique.	30
Figure IV.1	Variation du rendement en fonction de la température d'activation	35
Figure IV.2	Molécules d'eau adsorbé par une particule argileuse.	36
Figure V.1	Spectre UV de 1,1-dicyano-2-phenyl ethene	46
Figure V.2	Spectre UV de Epoxy(1,1-dicyano-2-phenyl ethene)	46
Figure V.3	Spectre UV de 1,1-dicyano-2-phenyl propene	47
Figure V.4	Spectre UV de Epoxy(1,1-dicyano-2-phenyl propene)	47
Figure V.5	Spectre UV de 1,1-dicyano-2,2-diphenyl ethene	48
Figure V.6	Spectre UV de Epoxy(1,1-dicyano-2,2-diphenyl ethene)	48
Figure V.7	Spectre UV de Epoxy(1-amido-1-cyano-2-phenyl ethene)	49
Figure V.8	Spectre UV de Epoxy(1-amido-1-cyano-2-phenyl propene)	49
Figure V.9	Spectre IR de 1,1-dicyano-2-phenyl ethene	54
Figure V.10	Spectre IR de Epoxy (1,1-dicyano-2-phenyl ethene)	55
Figure V.11	Spectre IR de 1,1-dicyano-2-phenyl propene.	56
Figure V.12	Spectre IR de Epoxy (1,1-dicyano-2-phenyl propene).	57
Figure V.13	Spectre IR de 1,1-dicyano-2,2-diphenyl ethene.	58
Figure V.14	Spectre IR de Epoxy (1,1-dicyano-2,2-phenylethene)	59
Figure V.15	Spectre IR de Epoxy (1-amido-1-cyano-2-phenyl ethene)	60
Figure V.16	Spectre IR de Epoxy (1-amido-1-cyano-2-phenyl propene).	61

LISTE DES SCHEMAS.

	page
Schéma I-1	Mécanisme de la réaction d'hydrolyse d'un époxyde 04
Schéma I-2	Mécanisme d'époxydation des alcools allyliques par un peracide. 05
Schéma I-3	Réaction d'époxydation d'un acide par H ₂ O ₂ en présence de tungstate de sodium. 06
Schéma I-4	Réaction d'époxydation d'un alcool allylique par H ₂ O ₂ en présence de tungstate de sodium. 06
Schéma I-5	Complexe formé lors d'époxydation d'un alcool allylique par H ₂ O ₂ en présence de tungstate de sodium. 06
Schéma I-6	Réaction d'époxydation asymétrique de Sharpless. 07
Schéma I-7	Réaction d'époxydation des oléfines prochirales par l'iodosylbenzène . 08
Schéma I-8	: Mécanisme d'époxydation des oléfines par un hypochlorite. 09
Schéma I-9	Réaction d'époxydation des oléfines aromatiques par un hypochlorite. 10
Schéma I-10	Mécanisme d'époxydation d'oléfine électrophile par 11

t.BuOOLi.

Schéma I-11	Hydrolyse du groupement nitrile pendant l'époxydation par l'eau oxygénée.	12
Schéma IV-1	Réaction d'époxydation d'oléfine par l'hypochlorite de sodium .	34
Schéma IV-2	Mécanisme d'époxydation dans un milieu homogène.	37
Schéma IV-3	Mécanisme proposé d'époxydation sur un support d'argile.	38
Schéma IV-4	L'hydrolyse de groupement nitrile.	39
Schéma IV-5	Réaction de préparation des oléfines.	40
Schéma IV-6	Mécanisme de la Réaction de Knoevenagel sur la surface d'argile .	41
Schéma IV-7	Réaction knoevenagel- époxydation.	42

LISTE DES TABLEAUX

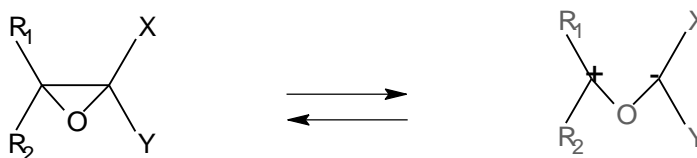
	Page
Tableau II-1 Capacité d'échange de cations et surface spécifique de quelque argiles.	20
Tableau III-1 Application de la loi de stockes pour la séparation des argiles.	27
Tableau IV-1 Caractéristiques des époxydes obtenus.	34
Tableau IV-2 Résultats d'époxydation par différents échantillons d'argile .	35
Tableau V-1 Bandes des spectres UV des composés obtenus.	45
Tableau V-2 Nombre d'onde des bandes IR caractéristiques aux composés synthétisés.	52
Tableau V-3 Bande IR des composés obtenus.	53
Tableau V-4 Bandes IR caractéristiques aux alcènes synthétisés.	63
Tableau V-5 Bandes IR caractéristiques aux époxydes synthétisés.	64

Introduction générale

Les époxydes sont des intermédiaires de synthèse bien utiles et la conversion d'un alcène en un époxyde fait souvent partie d'une transformation moléculaire plus large. [1]

Ceux qui dérivent d'oléfines électrophiles jouent un rôle singulier, en particulier les gem-dicyano époxydes. [2]

Ces composés ont, été utilisé comme des précurseurs d'ylures de carbonyle qui sont piégés par les dipolarophiles.



Les gem-dicyano époxydes sont des équivalents de cation cétène, qui sont des bis électrophiles.

Ils peuvent être utilisés pour la synthèse de divers hétérocycles par action de bi nucléophiles [3].



Ces époxydes ont été préparés par l'action d'hypochlorite de sodium en milieu homogène, mais cela nécessite un contrôle assez précis du pH de la solution pendant l'époxydation et un ajustement de la concentration de la solution d'hypochlorite de sodium.

Malgré ses précautions, la réaction n'est pas toujours aisément reproductible et le rendement est parfois faible.

Dans notre travail, nous avons examiné l'époxydation des oléfines électrophiles dans un milieu hétérogène liquide-solide, ce milieu qui est connu par sa grande facilité d'isolement des produits formés.

Donc on a réalisé l'époxydation par l'hypochlorite de sodium des oléfines déposées sur l'argile de la région de Ménée (W.Ghardaia), traité à différentes conditions.

Et dans le cadre de la valorisation des ressources naturelle nous avons essayé d'optimiser les conditions de traitement de cette argile pour ce type de réaction.

Et comme on a réussi à préparer les oléfines par cette argile, nous avons proposé de réaliser, dans un seul récipient la séquence Knoevenagel-époxydation.

Notre travail sera présenté en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux principales méthodes d'époxydation.

Dans le deuxième chapitre nous abordons des notions fondamentales sur l'argile.

Dans le troisième chapitre, on présente la préparation de support,

Dans le quatrième chapitre on présente la partie expérimentale, et
interprétation
des résultats,
Dans le dernier chapitre une étude spectrale.
Et finalement une conclusion générale.

Chapitre I

Principales méthodes d'époxydation

Introduction :

De nombreuses méthodes d'époxydation sont connues. Nous examinerons ici les principales réaction d'époxydation des oléfines en milieu homogène.

Les oxydants les plus usuellement utilisés sont les peracides, les hydroperoxydes, l'eau oxygénée, les peroxydes métalliques et les hypochlorites alcalins. Les mécanismes d'époxydation dépendent de la nature des oléfines.

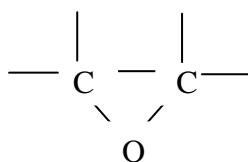
Les oléfines riches en électrons sont époxydées par la suite d'une attaque nucléophile sur l'oxygène d'un peroxyde.

Les oléfines électrophiles sont attaquées par un agent époxydant nucléophile, selon une addition de type Michaël.

I-1 Définition d'époxydation :

L'oxydation des éthyléniques est un moyen d'accès facile aux composés ayant des oxygènes fixés sur des carbones initialement doublement liés. Suivant la nature de produit désiré, on peut utiliser un grand nombre de réactifs oxydants.

Dans la réaction d'un alcène avec un peracide organique, la liaison π est rompue et un éther cyclique triangulaire, appelé époxyde ou oxirane est formé.[3]



Epoxyde

Contrairement aux éthers ouverts, ils sont très réactifs, en raison de la forte contrainte (déformation angulaire) qui règne dans leur cycle.[4]

Ils présentent une grande tendance à s'ouvrir par rupture de l'une de liaison C-O, à l'occasion d'une attaque nucléophile sur l'un des deux carbones.

Ils peuvent être hydrolysés en milieu acide pour donner des glycols.(schéma I-1)

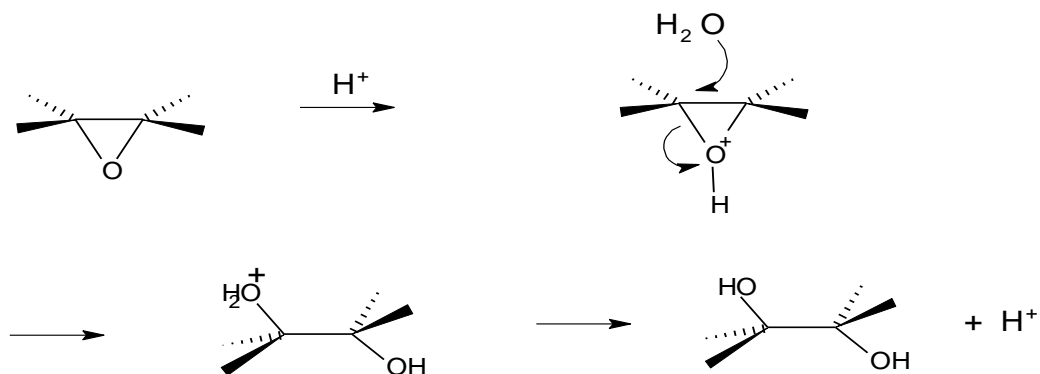


Schéma I-1 : Mécanisme de la réaction d'hydrolyse d'un époxyde

I-2 Epoxydation des oléfines par un peroxyde :

Les peracides organiques RCO_3H sont des réactifs électrophiles et par conséquent ils réagissent plus vite avec un alcène portant des groupes donneurs d'électrons sur la double liaison.

Le mécanisme de la réaction a été discuté [3,5]. La première étape serait la formation d'un complexe oléfine- peracide. Les alcools allyliques sont époxydés stéréospécifiquement. (schéma I-2)

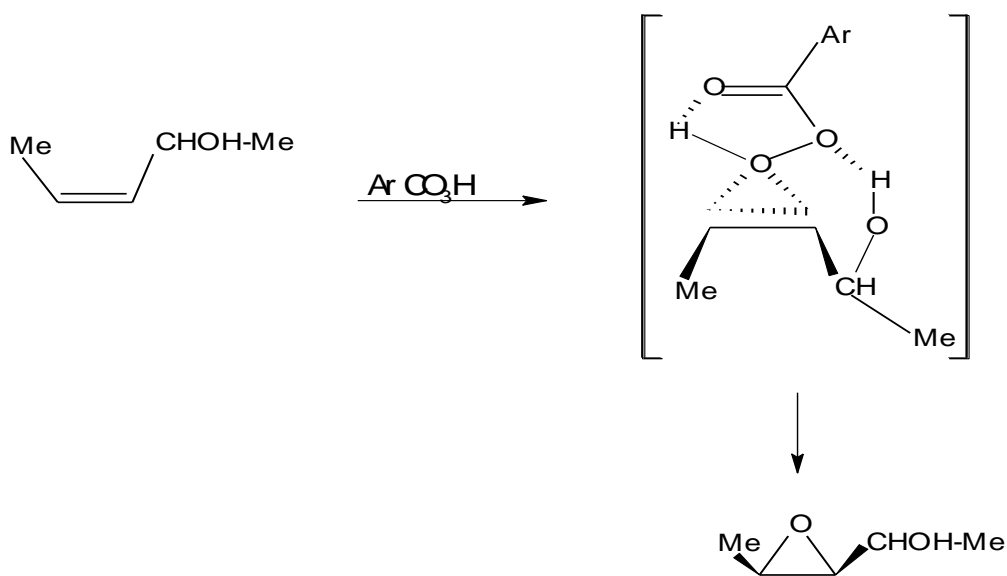


Schéma I-2 : Mécanisme d'époxydation des alcools allyliques par un peracide.

Les peracides sont souvent dangereux (explosifs) et donc à éviter. Les chimistes emploient maintenant une catalyse métallique et les hydroperoxyde ROOH (le plus souvent R= tBu, le TBHP) dont le premier exemple a été découvert par Hawkins en 1950 avec $[V_2O_5]$ comme catalyseur.[6]

I-3 Epoxydation catalysées par les complexes métalliques :

De nombreux ions métalliques, sous forme de complexes divers ou de sels, ont été utilisés comme agents de transfert d'oxygène.

La source d'oxygène est un peracide ou peroxyde, le iodosylbenzène, les oxydes d'amines, les hypochlorites, l'eau oxygénée. Nous donnons ici un aperçu de ses méthodes.

I-3-1 L'eau oxygénée et complexe métallique :

Il a été montré que les acides maléique, fumarique, crotonique, ne sont pas époxydés par les péricides, mais peuvent l'être par H_2O_2 en présence de tungstate de sodium à pH 4-5,5.[7]

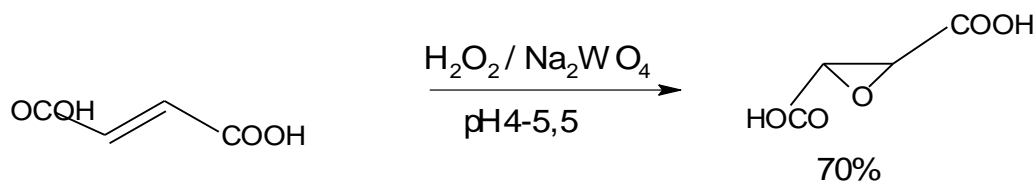


Schéma I-3 : Réaction d'époxydation d'un acide par H_2O_2 en présence de tungstate de sodium.

Elle a été légèrement modifiée par Sharpless (modification du pH et de la quantité de catalyseur) et est applicable à de nombreux acides α,β -insaturés.[8]
Elle est utilisable pour époxyder des alcools allyliques.[9]

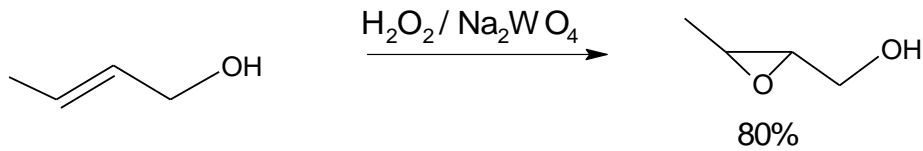


Schéma I-4 : Réaction d'époxydation d'un alcool allylique par H_2O_2 en présence de tungstate de sodium.

La proximité du groupement OH semble nécessaire pour époxyder la double liaison. Des hypothèses ont été formulées en ce qui concerne le complexe formé lors de l'époxydation, comme par exemple :

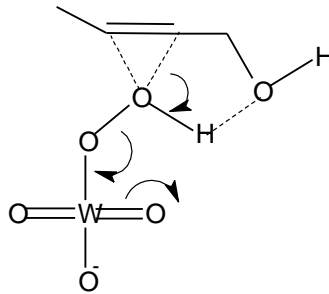


Schéma I-5 : Complexes formés lors d'époxydation d'un alcool allylique par H_2O_2 en présence de tungstate de sodium.

I-3-2 Hydroperoxyde de t-butyle et complexe métallique :

En 1980 Sharpless a utilisé un mélange de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (tétraisopropylate de Titane) et le TBHP (hydroperoxyde de tertio-butyle), comme oxydant et un dialcyltartrate sous forme d'énantiomère pur, pour oxyder un alcool allylique en son époxide, les excès énantiomériques obtenus étaient quasi parfaits et la réaction d'un emploi très général.

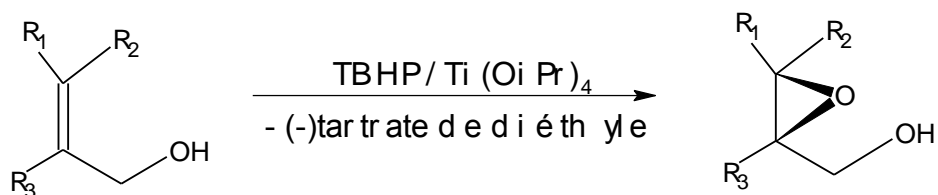


Schéma I-6 : Réaction d'époxydation asymétrique de Sharpless.

Le prix Nobel de chimie 2001 a été attribué à trois chercheurs parmi eux le professeur K. Barry Sharpless pour ses travaux dans ce domaine.[12]

I-3-3 Iodosylbenzène et complexe métallique :

Jacobsen a découvert en 1990 un catalyseur capable de réaliser l'époxydation asymétrique des alcènes simples à l'aide d'iodosylbenzène PhIO ou de NaOCl comme oxydant [.6]

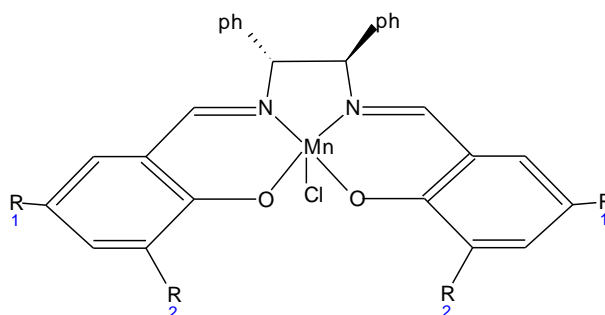


Figure I-1 : Complexe Mn-Salen.[13]

Cependant, les performances modestes de ces catalyseurs en terme de stabilité ont été très largement améliorées par les équipes de Collman à Stanford et Rose à Paris à l'aide d'une porphyrine de fer chirale.[14]

De nombreuses oléfines prochirale peuvent ainsi être époxydées exemple :

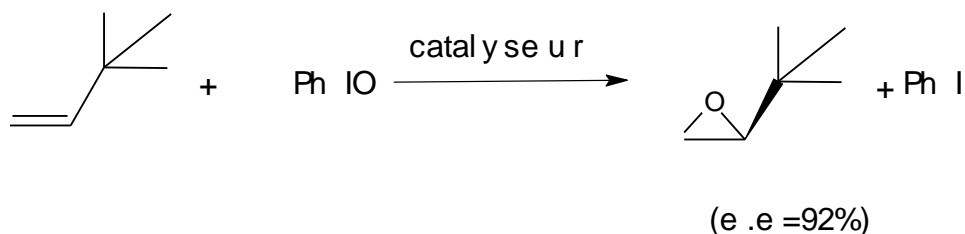


Schéma I-7 : Réaction d'époxydation des oléfines prochirales par l'iodosylbenzène .

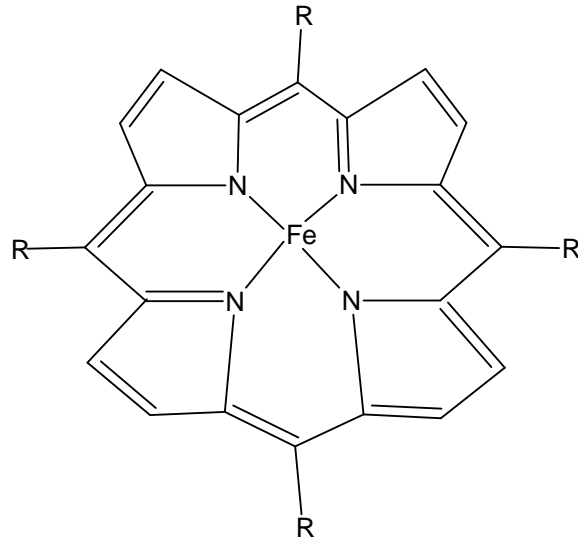
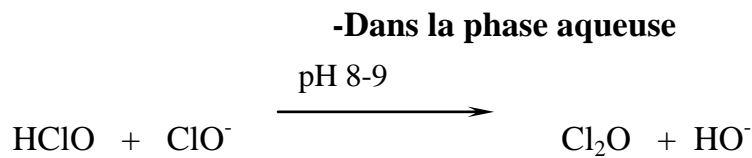


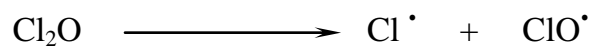
Figure I-2 : Structure générale de porphyrine de fer.

I-3-4 hypochlorite alcalin et complexe métallique :

L'époxydation d'oléfines par un hypochlorite, en présence d'un catalyseur de transfert de phase, est un processus radicalaire qui a été décrit de la façon suivante :[15]



-Dans la phase organique



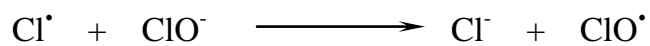
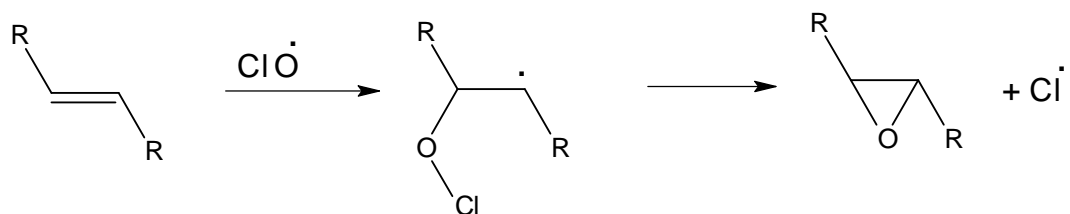


Schéma I-8 : Mécanisme d'époxydation des oléfines par un hypochlorite.

Les oléfines aromatiques ont été époxydées par cette méthode.[16]

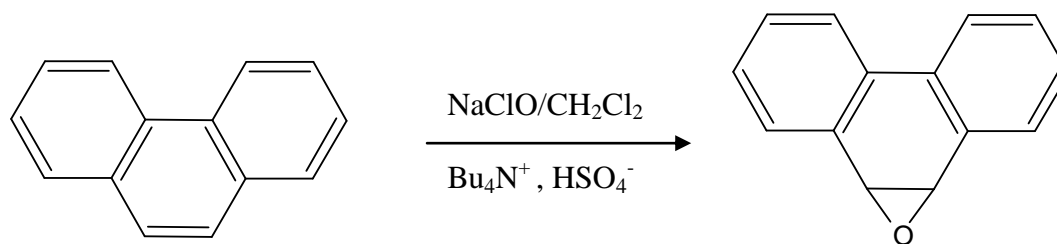


Schéma I-9 : Réaction d'époxydation des oléfines aromatiques par un hypochlorite.

I-4 Epoxydation d'oléfines électrophiles

Les aldéhydes, esters, nitriles et cétones α,β -insaturés sont difficiles à époxyder par les peracides, par les réactions catalysées par un métal .

En effet, ces oléfines ne sont ni très nucléophiles ni très électrophiles.

Des réactions d'époxydations de composés carbonyles α,β -insaturés par l'eau oxygénée (cétones et aldéhydes) ou par t.BuOOH ont été décrites.[17] Dans le cas des substrats sensibles, le pH doit être strictement contrôlé.

Récemment, une méthode d'époxydation efficace d'alcènes peu électrophiles a été proposée. En utilisant un nucléophile fort, t.BuOOLi.[18]

Cette époxydation se fait avec une complète régio-sélectivité et stéréo-spécificité.

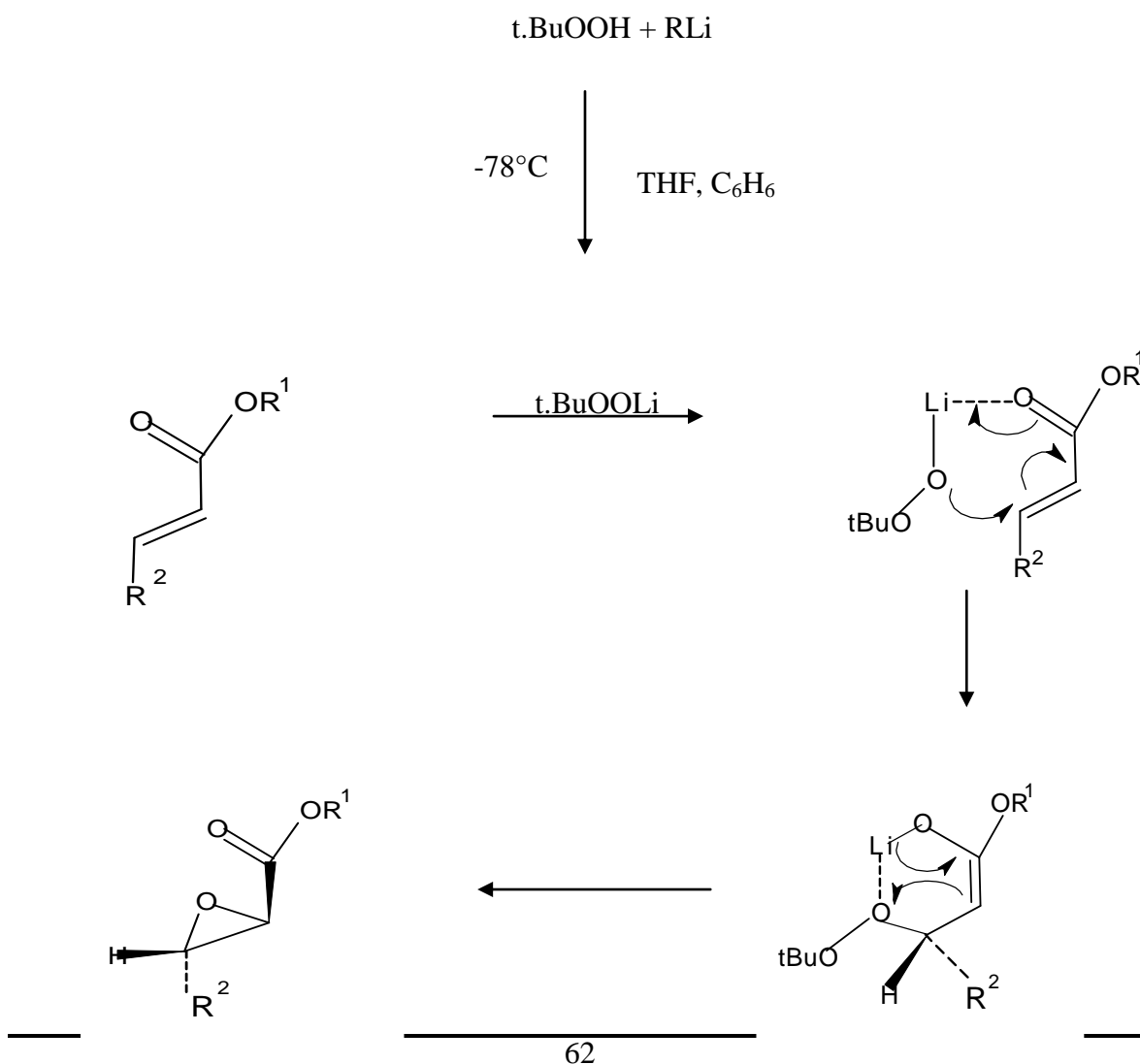


Schéma I-10 : Mécanisme d'époxydation d'oléfine électrophile par t.BuOOLi

L'eau oxygénée en milieu basique, qui est un agent d'époxydation des oléfines peu électrophile, [17,19] est bien utilisable lorsque l'oléfine est rendue très électrophile par une gem-disubstitution par deux groupements électroattracteurs. Cependant un groupement nitrile conjugué est généralement hydrolysé pendant l'époxydation. Payne a interprété cette réaction par l'addition de l'anion hydroperoxyde sur le nitrile, suivie d'une époxydation intramoléculaire [20].

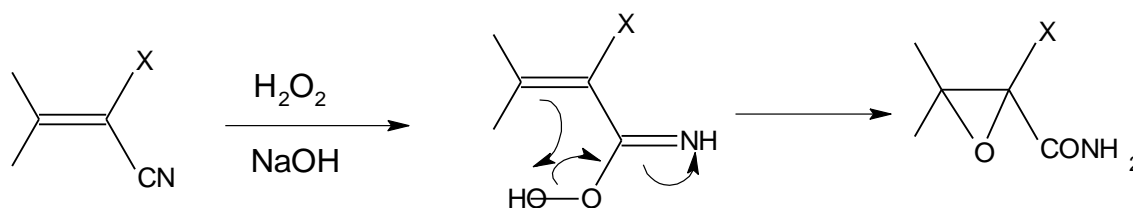


Schéma I-11 : Hydrolyse du groupement nitrile pendant l'époxydation par l'eau oxygénée.

Cette méthode d'époxydation (H₂O₂ et soude normale) n'est pas stéréospécifique. Elle a été appliquée aux dinitriles, diesters, cyanoesters, cyanoamides et oléfines α -nitrées. Par contre, une synthèse énantiosélective d'une chalcone a été conduite par une solution de soude dans l'eau oxygénée en présence de poly l-alanine dans CCl₄ (70 % ee). [21]

L'hypochlorite de sodium est reconnu comme un nucléophile pouvant époxyder une oléfine électrophile dans des conditions de pH particulières. Ce réactif a été utilisé pour époxyder des dinitriles et, stéréospécifiquement, des cyanoesters. [22]

Chapitre II

Notions fondamentales sur l'argile

II-1 Généralités sur l'argile:

Partant du fait que l'être humain avait été créé initialement d'argile, en effet, Dieu, le Tout Puissant, avait utilisé l'argile comme matière première de constitution du corps humain du premier être 'Adem'.

Depuis l'antiquité, l'être humain avait considéré l'argile comme une matière première indissociable de la vie, en raison de ses diverses propriétés, sa très grande résistance aux conditions atmosphériques, ainsi que la facilité d'accès à ces gisements.

Le mot *argile* provient du grec "argilos" dérivant de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argilla", il semble que ce soit la couleur du matériau utilisé en céramique qui ait conduit les anciens à lui donner ce nom .[22]

II-2 Constitution des argiles:

Les argiles appartiennent à la famille des phyllosilicates à structure en feuillets très étendus, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales, tétraédriques et octaédriques.

Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base, par empilement d'ions d'oxygènes et/ou d'hydroxyles en disposition hexagonales ou compactes.

Les particules argileuses ont une dimension inférieure à 2 μ m.[23,24]

II-3 Définition et notation :

a-Grain: dans une poudre sèche un grain est la particule élémentaire de la matière solide isolable par les procédés de séparation granulométrique. Pour les argiles le grain est constitué par un groupement désordonné de paquets de feuillets plus ou moins régulièrement empilés (fig.II.1).[25]

b- Feuillet :le feuillet est la particule élémentaire des phyllosilicates constitué par la juxtaposition de deux, trois ou quatre couches tétraédriques et octaédriques.ces feuillets s'empilent pour former la particule.

Selon les conceptions de la structure cristalline, le feuillet est constitué par la juxtaposition bidimensionnelle des motifs unitaires, en formant un monocouche (fig.II.2).

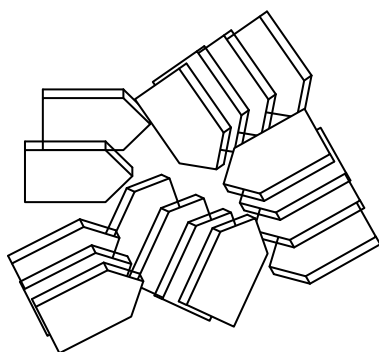


Figure.II.1 - Disposition des feuillets dans un Grain argileux

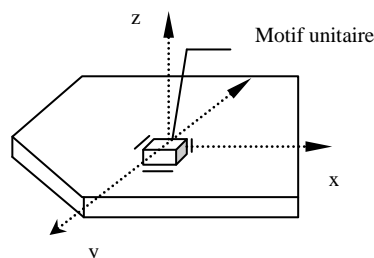


Figure.II.2- Feuillet dans une particule d'argile

c-Couches structurales: les couches structurales sont formées par l'assemblage d'unités structurales soit tétraédriques ou octaédriques (fig.II.3.b), (fig.II.4.b).[26]

d-Unité structurale tétraédrique: Élément de structure formé par quatre ions oxygènes enferment en leur centre un ion silicium sa formule s'écrit $[\text{SiO}_4]^{-4}$ (fig.II.3.a). L'assemblage des unités tétraédriques fait apparaître à la face basale des cavités hexagonales permettant le logement de cations qui assurent la stabilité électrique de l'ensemble, car les tétraèdres entourés d'ions d'oxygène ont une charge négative donc, ils ont une tendance à se repousser.

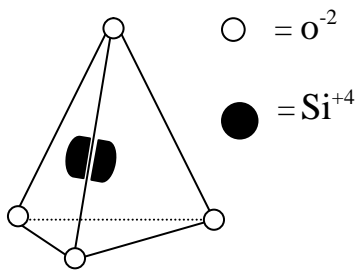
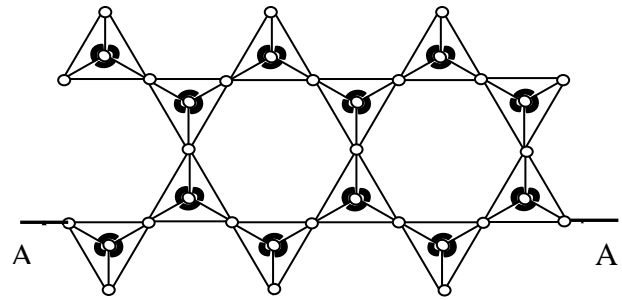


Figure.II.3.a: Unité structurale tétraédrique



a. :Face basale

b. :vue AA

Figure II.3.b : Couche structurale tétraédrique

e- Unité structurale octaédrique: Élément de structure formé par six ions d'hydroxyles ou d'oxygènes renfermant en leur centre un ion d'aluminium ou de magnésium, sa formule chimique qui s'écrit $Al_2(OH)_6$ ou $Mg_3(OH)_6$, est schématisée par un octaèdre(fig.II.4.a).

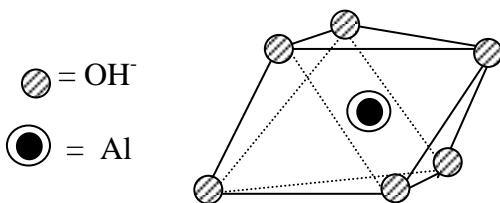


Figure II.4.a : Unité structurale octaédrique

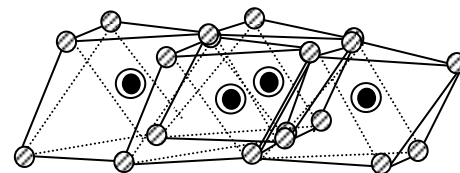


Figure II.4.b : Couche structurale octaédrique

f- Espace inter foliaire: L'espace qui se trouve entre les feuillets. Il peut être vide, mais contient le plus souvent des cations secs ou hydratés (figII.5).[27]

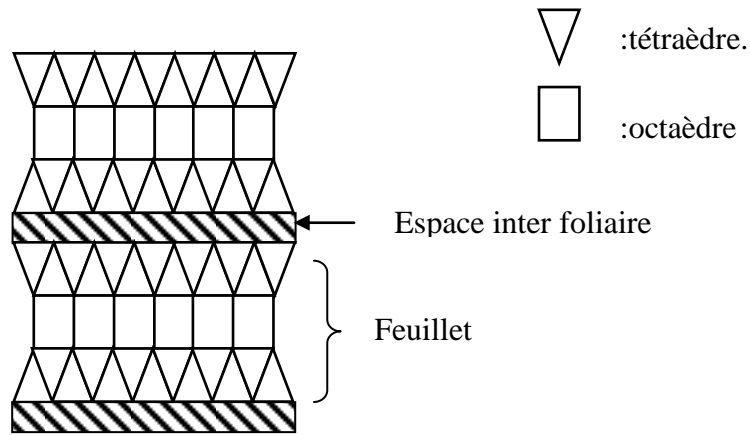


Figure II.5 : Représentation schématique d'une structure

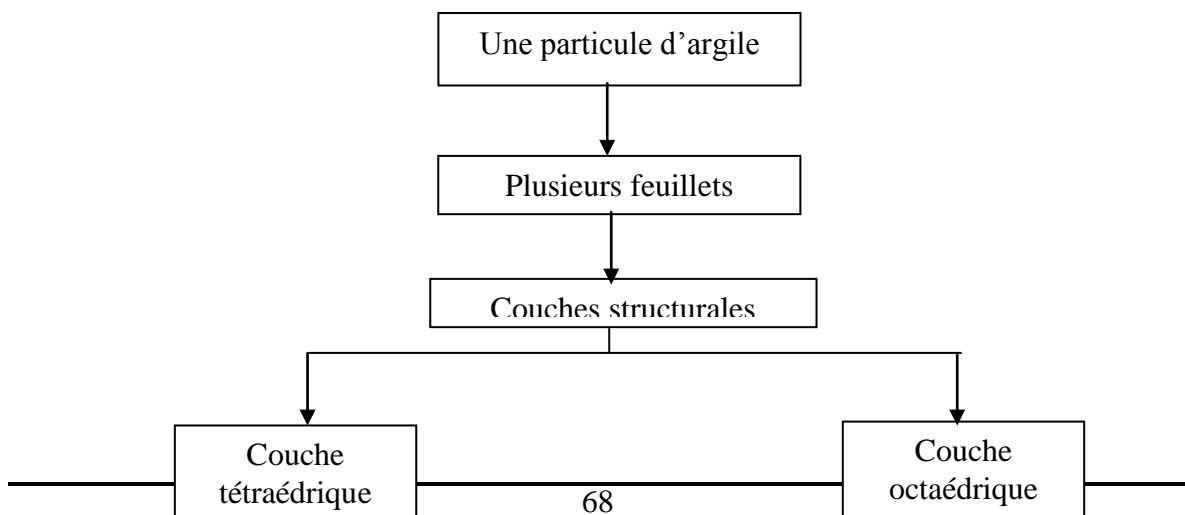


Figure II.6 :Représentation de la structure minéralogique d'une particule argileuse

II-4 Principales types d'argiles :

En présente les trois différents groupes des minéraux argileux définis par l'épaisseur de leurs feuillets

1-Minéraux à 7\AA , type 1/1 : leur feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique de silicium (Si) et d'une couche octaédrique d'aluminium(Al).Le représentant de ce groupe le plus important et le plus commun est la kaolinite (fig.II.7.a).

2-Minéraux à 10\AA , type 2/1: leur feuillet est formé d'une couche octaédrique, prise en sandwich par deux couches tétraédriques. Ce groupe est l'un des plus importants par le nombre des variétés et par la fréquence de sa rencontre dans les sols. Il comprend l'illite, la montmorillonite ...etc. (fig.II.7.b), (fig.II.7.c).

3-Minéraux à 14\AA , type 2/1/1: leur feuillet est composite. Il est constitué d'un feuillet à 10\AA . Du type (2/1) et un seul feuillet octaédrique. [23]

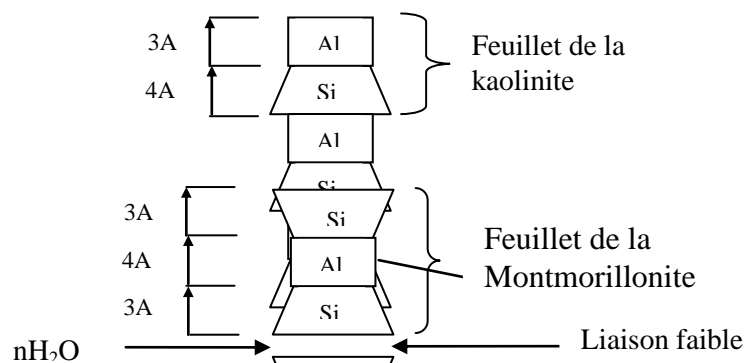


Figure II.7.a : Particule de la Kaolinite

Figure II.7.b: Particule de la Montmorillonite.

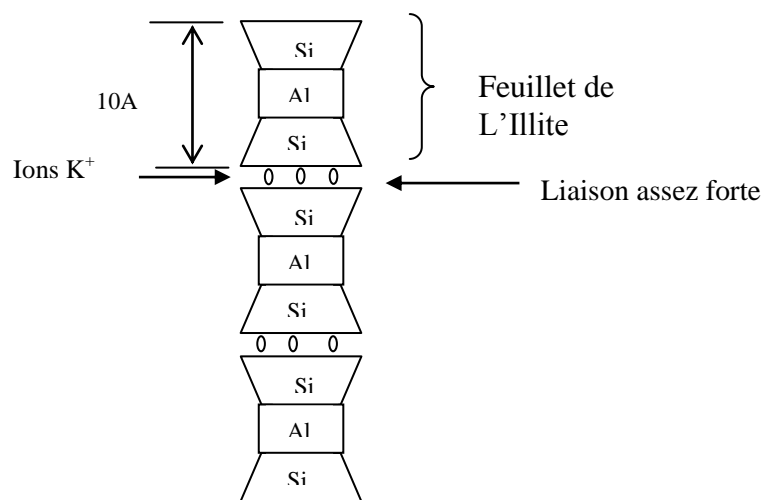


Figure II.7.c:Particule de l' Illite.

II-5 Propriétés spécifiques aux particules argileuses:

II-5-1 Surface spécifique d'une particule argileuse :

Les particules d'argile, présentent des surfaces spécifiques très importantes et peuvent de ce fait attirer un grand nombre de molécules et d'ions ; et exercer ainsi entre eux d'importantes forces d'interactions, cette surface varie selon le type d'argile, elle peut atteindre 800 m²/g dans le cas de la montmorillonite (Tableau II-1).[23]

II-5-2 Substitutions iso morphiques:

Il arrive souvent que les ions de silicium Si, et d'aluminium Al soient remplacés dans le cristal par d'autres ions, ainsi la structure du cristal demeure inchangée pourvue que les ions de remplacement soit de même valence (e.g Al^{+3} remplacé par Fe^{+3}) mais si le remplacement se fait par un ion de valence inférieur (e.g Al^{+3} remplace Si^{+4} dans les couches tétraédriques), dans ce cas, le cristal est laissé avec une charge négative, alors un nombre équivalent d'ions de charge positive (cation) est attiré à la surface du cristal pour assurer l'équilibre à l'intérieur du réseau cristallin. Ces cations compensateurs (ou échangeables) proviennent de l'eau du sol, présente dans les espèces inter feuillettes, on rencontre le plus souvent: K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ et NH^4 .

II-5-3 Capacité d'échange cationique :

Il est évident que les liaisons entre les particules de sols formants le minéral argileux sont largement influencées par la magnitude de la charge négative des minéraux (due aux substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin), du type de la concentration, et de la distribution des cations disponibles pour équilibrer cette charge. La capacité d'échange représente donc la charge (sous forme de cations attirés à la surface de la particule argileuse) nécessaire pour arriver à l'électroneutralité. Elle s'exprime en général en milliéquivalents par 100g (meq/100g).

II-5-4 L'acidité :

Rappelons que les substances qui sont capables de donner un proton sont des acides de Bronsted.

D'autres substances, accepteur d'électrons, sont des acides de Lewis.[28]

Comme fonction de sa composition et sa taille de particules, l'argile peut exposer des sites acides de Bronsted et de Lewis ; les premiers sont les groupes-OH externes, pendant que les cations échangeables peuvent contribuer à l'acidité de Lewis, ces cations sont soit des protons soit des cations polarisés (e.g Al^{+3}), chaque fois l'électronégativité de M^+ augmente, la force des sites acides augmente. [29,30]

Tableau II-1 : Capacité d'échange de cations (C.E.C)et surface spécifique de quelques argiles (D'après D.Lautrin, 1987).

Argile	C.E.C (meq/100g)	Surface spécifique totale (m ² /g)
Montmorillonite-Ca ⁺⁺	80	300
Montmorillonite-Na ⁺	150	800
Illite	10-40	40-60
Kaolinite	3-15	5-20

II-5-5 Concept de la double couche:

Les particules argileuses présentent une charge superficielle qui est dans les conditions naturelles globalement négative. Les particules vont donc s'entourer d'un certain nombre d'ions de signe opposé, se répartissant selon une double couche de manière à respecter l'électroneutralité du système.

Au-delà de la première couche fixe, les forces de liaison se relâchent, et la particule s'entoure d'une atmosphère d'ion dite couche diffuse. L'ensemble constitue ce qu'on appelle la double couche(fig. II.8).

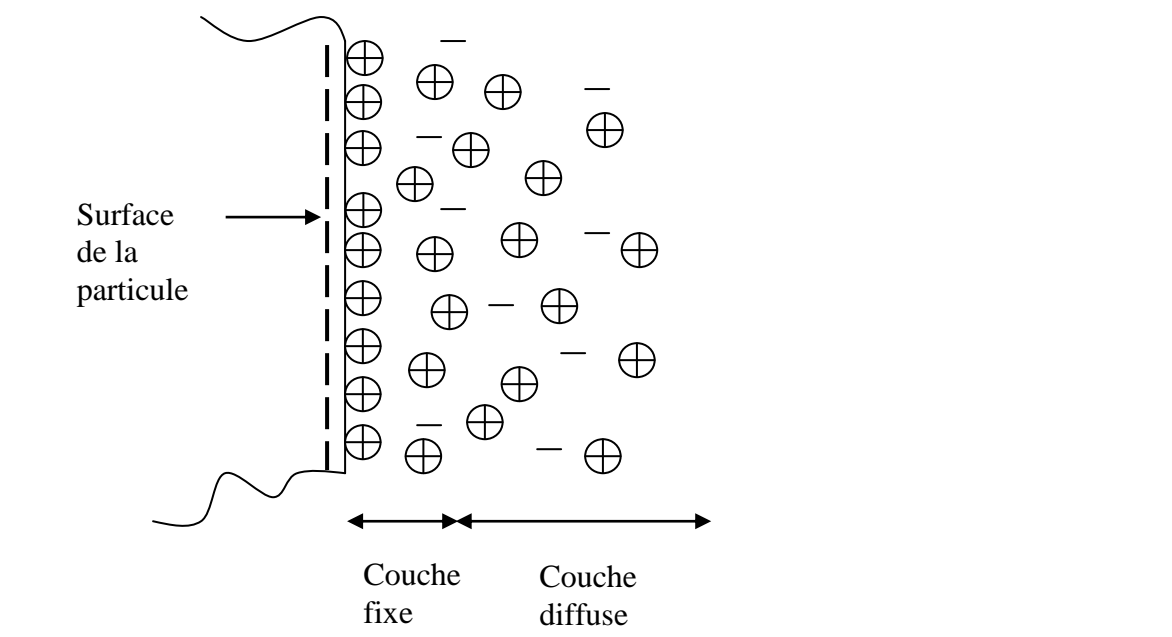


Figure II.8 : Distribution des ions près de la surface d'argile selon le concept de la double couche

II-5-6 Hydratation ionique :

les particules d'argiles sont souvent hydratées, c'est à dire entourées par l'eau absorbée. La plasticité, les liens entre particules, et le mouvement de l'eau dans le sol sont tous influencés par ces couches d'eau.

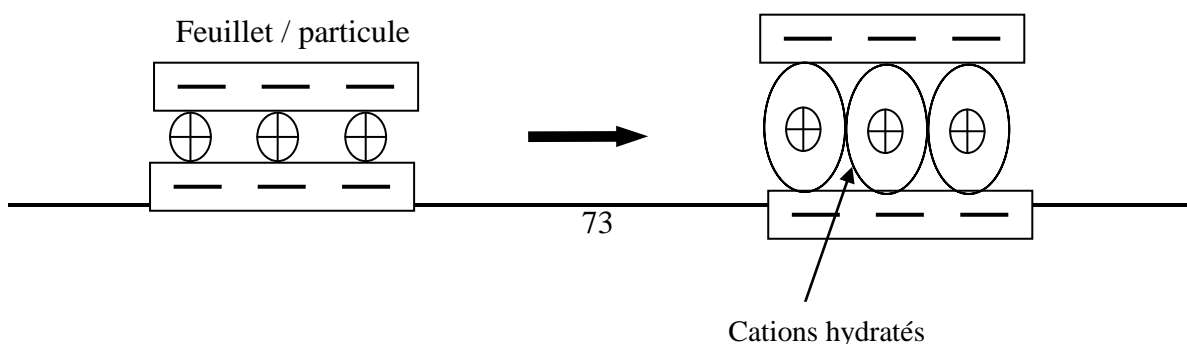
La pénétration des molécules d'eau dans les espaces inter-feuillets est généralement favorisée par les faibles liaisons entre les feuillets des argiles.

Dans le cas par exemple de la montmorillonite, une certaine quantité d'eau se trouve dans les espaces inter-feuillets, cette eau contient un type prédominant de cation, généralement des cations sodiques, calcique, de potassium, ou de magnésium et dans la plupart des cas, un mélange de ces cations, d'où la nomination de montmorillonite sodique, ou calcique ...

Une partie de ces cations participe dans la neutralisation locale des charges négatives à la surface des feuillets, et se trouve fixées sur celle-ci.

La deuxième partie de ces cations est libre et mobile près de la surface. Donc, lors de la pénétration des molécules d'eau dans ces espaces les cations mobiles vont s'hydrater et ceci du fait de la grande affinité que présentent les molécules d'eau à ce type d'ions.

Cette hydratation cationique provoque l'écartement des feuillets par l'augmentation des diamètres des molécules (cations hydratés), et aussi par les énergies engendrées par cette hydratation (fig. II.9).



Figures II.9 : Ecartement des feuillets après hydratation des cations.

II-6 Les formes de l'eau dans les argiles :

Dans les argiles l'eau peut être présente sous trois principales formes, en plus de l'eau libre, interstitielle présente entre les particules, celle-ci peut être éliminée simplement par un séchage à l'air, ou par une pression modérée.

La première est constituée de l'eau qui intervient dans la composition chimique du grain c'est l'eau de construction, cette eau est présente dans le squelette minéral sous la forme d'ions $(OH)^-$, et d'ions $(H_3O)^+$.

Le pourcentage de cette eau varie avec la nature de l'argile, il varie dans la plage de 9 % à 26 %. La valeur de 14 % est la plus identifiée, la température qui engendre la perte de cette eau varie selon le type d'argile, souvent à partir de 400 °C.[22 ,31,32]

La deuxième forme de l'eau est une eau adsorbée, elle est rigidement liée à la surface des particules, ou des feuillets. Elle possède un comportement solide, des propriétés différentes d'une eau normale, une structure proche de celle de la glace. L'épaisseur de cette couche d'eau est très faible, sa valeur est très disputée, est dépend de l'argile considérée [33] . L'élimination de cette eau nécessite une très grande énergie thermique de l'ordre de 250 °C .La disparition complète de cette couche d'eau adsorbée est un phénomène irréversible, car même si on imbibe cette argile d'eau, il n'est plus possible de reconstituer cette couche, vu que sa formation a été réalisée dans des conditions de température et pression particulière, lors de la

genèse de l'argile, après refroidissement et cristallisation des magmas volcaniques, ainsi que l'altération et l'érosion en surface, ou dans les milieux marins.

La troisième forme de l'eau est celle localisée entre les feuillets élémentaires, elle est nommée eau inter feuillets. Son élimination est atteinte pour des températures entre 50 et 110 °C .

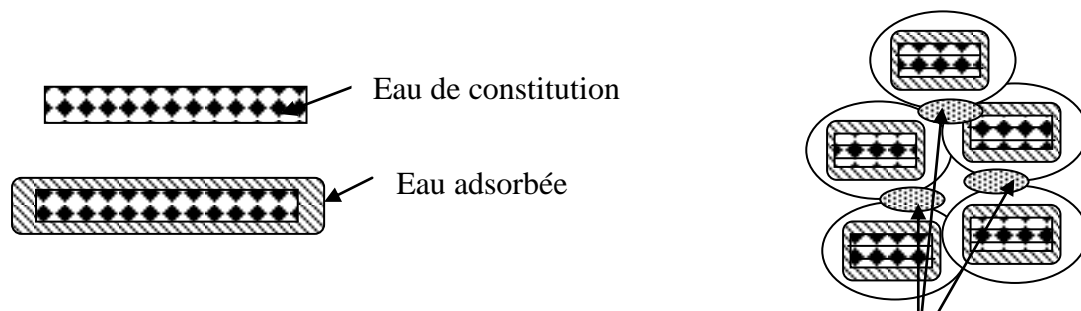


Figure II.7 : Illustration des formes de l'eau dans les argiles

Chapitre III



Préparation de support

Introduction :

L'argile est une matière très flexible et actuellement il trouve beaucoup d'applications pas seulement dans les céramiques, les matières de construction, et les produits pharmaceutiques, mais aussi comme des adsorbants, des catalyseurs ou des supports, selon leurs propriétés spécifiques. [30]

les questions d'environnement aussi bien que l'optimisation du processus exige la substitution des acides et des bases liquides par les supports ou les catalyseurs solides plus amicaux, l'argile peut être considérée l'un des remplaçants très prometteurs, vu leur haute souplesse, les propriétés facilement manipulable, bas coûts ...etc.

III-1 Purification de l'argile:

Dans les sols l'argile se trouve mélangé avec d'autres particules comme les sables et les limons et sont en général lié entre elles par des ciments de nature

très diverse(carbonates, composés organiques, des composés minéraux...etc.)
pour cela il faut le purifier et le séparer de ces éléments.

La purification et la séparation des impuretés ont été réalisés selon la méthode décrite par M.Robert et D.Tessier.[31]

les différentes étapes sont :

III-1-1 Décarbonatation du minerai:

50g d'argile en poudre est attaquée par de l'acide chlorhydrique HCl 0.1N pendant une demi-heure à froid. Lors de l'adjonction de l'acide on vérifie au PH mètre que le pH ne descend pas au-dessus de 3,5 pour éviter l'attaque acide de l'argile. Après décantation, on siphonne le liquide et en lave par l'eau distillée.

Le but de ce traitement est de dissoudre les carbonates les oxydes et les hydroxydes qui relient les cristaux argileux entre eux

III-1-2 Destruction de la matière organique :

On traite l'argile par l'eau oxygénée(30g d'argile, 100 ml d'H₂O₂ 110 volume) d'abord à froid une nuit, ensuite à l'étuve à 60°C pendant une journée ; on rajoute H₂O₂, si nécessaire, jusqu'à ce que les bulles de grosses taille provenant de la minéralisation de la matière organique sont remplacées par des bulles très fines dues seulement à H₂O₂, on élimine ensuite H₂O₂ restant par élévation de la température (110 °C)

III-1-3 Dispersion et sédimentation :

L'échange des ions saturant le sol par des ions Na⁺ se fait par digestion de la terre dans une solution de NaCl M/10 (50g d'argile +200ml de solution). On laisse décanter une nuit, on siphonne le surnageant et on centrifuge. Après avoir transféré le culot d'argile dans un flacon avec 200ml d'eau, on ajoute Na₂CO₃ à 2/100 jusqu'à ce que le PH soit voisin de 9.

La dispersion de l'argile est achevée par agitation mécanique (durée d'agitation 4heures).

III-1-4 Séparation de la partie argileuse:

La fraction $<2\mu$ est obtenu par une série de sédimentation selon les normes de l'analyse granulométrique (loi de Stokes) ; lorsque l'équilibre des forces est atteint, le mouvement des particules d'argiles (supposés sphériques) qui sédimentent dans l'eau est uniforme, les forces de frottement ($6\pi r\eta v$) sont équilibrées par le poids moins la poussée d'Archimède $\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho')g$

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho')g = (6\pi r\eta v)$$

v : vitesse de chute des particules argileuse (considéré uniforme).

r : rayon des particules (considéré sphériques).

ρ : masse volumique des particules argileuses.

ρ' : masse volumique de l'eau.

η : coefficient de viscosité de fluide (ici l'eau).

g : accélération de la pesanteur.

On peut calculer la profondeur d'un prélèvement à partir de la surface de la suspension

pour que dans ce prélèvement, il n'ait plus aucune particule

de diamètre $\geq 2 \mu\text{m}$

La viscosité et la masse volumique de l'eau étant fonction de la température, cette profondeur est elle-même fonction de la température.

TableauIII-1 : Application de la loi de stockes pour la séparation des argiles (< 2 μ m).

Température (⁰ C)	Argile< 2 μ m Profondeur du prélèvement en cm à partir de la surface de la suspension	
	8 heures	16 heures
20	10.0	20.0
21	10.3	20.6
22	10.5	21.0
23	10.8	21.6
24	11.0	22.0
25	11.3	22.3
26	11.5	23.0
27	11.8	23.6
28	12.1	24.2
29	12.3	24.6
30	12.6	25.2

III-2 Caractérisation d'argile :

L'analyse de diffraction des rayons X de cet échantillon a été réalisé au niveau du centre de recherche et développement Sonatrach Boumerdes, cette analyse indique une prédominance de l'illite et de chlorite .

L'analyse élémentaire par fluorescence X a donné les résultats suivants, exprimés sous forme d'oxydes et en pourcentage massique :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	
52.39	17.60	7.62	0.95	3.83	0.030	0.12	6.34	
P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	SO ₃	ZrO ₂	SrO	Rb ₂ O	PbO	TOTAL
0.181	0.771	0.024	0.05	0.0054	0.0082	0.0145	<0.001	99.98
ZnO	CuO	NiO	BaO	Cl			PAF	
0.0090	0.053	0.0071	0.0167	0.02			10.00	

III-3 Activation de l'argile :

à l'état brut, la plupart des sorbants naturels et les argiles en particulier ont de faible capacité adsorptionnelles, pour améliorer ces propriétés on fait subir au sorbant un traitement physique (chauffage) et chimique (par attaques acides)

[32, 33].

Au cours de notre travail, nous avons traité l'argile purifié par deux sortes de traitement :

- un traitement thermique (pour 4 échantillons).
- un traitement chimique par attaque à l'acide chlorhydrique HCl .

II-3-1 Activation thermique:

L'activation thermique entraîne un changement de pouvoir adsorbant et grâce à la libération des sites actifs occupés par l'eau d'adsorption.

En effet le chauffage d'une argile à une température de 250 °C permet d'éliminer l'eau fixée entre les feuillets; une augmentation de cette température jusqu'à 500 °C provoque le départ de l'eau de construction [34, 35].

Nous avons fait subir aux échantillons une activation thermique à des températures variant de 250 à 600 °C. Le temps de chauffe a été fixé à 7 heures.

échantillons	M250	M400	M500	M600
Température (°C)	250	400	500	600

II-3-2 Activation chimique:

L'échantillon (Mac) est traité chimiquement par l'acide chlorhydrique.

Au cours de cette étape, l'activation a été réalisée dans les conditions suivantes :

- Agent d'activation : HCl
- Température d'activation : 98 °C
- Durée d'activation : 6 h
- Concentration de l'acide : 10% (en masse)
- Rapport acide pur, terre sèche : 50%

La figure III.1, représente le schéma de l'installation où nous avons réalisé l'activation de nos échantillons

Mode opératoire :

Dans un ballon deux cols de 500 ml muni d'un réfrigérant, on introduit 30g d'argile broyée et séchée et 94 ml d'acide chlorhydrique calculée à 50% d'acide pur par rapport à la masse de terre séchée. Le mélange est alors chauffé jusqu'à

98C°, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation, au moyen d'un cristallisateur placé sur une plaque chauffante. Une faible agitation est maintenue constante durant toute la durée d'activation pour éviter qu'une attaque locale trop vive ne détruise les minéraux argileux. [35,36]

L'argile obtenue est par la suite lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la totalité des anions Cl^- soient éliminés.

Nous vérifions l'élimination de ces ions par action d'une solution saturée de nitrate d'argent (AgNO_3) sur le filtrat, l'absence de précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl) indique l'élimination des ions Cl^- introduits par le traitement à l'acide chlorhydrique.

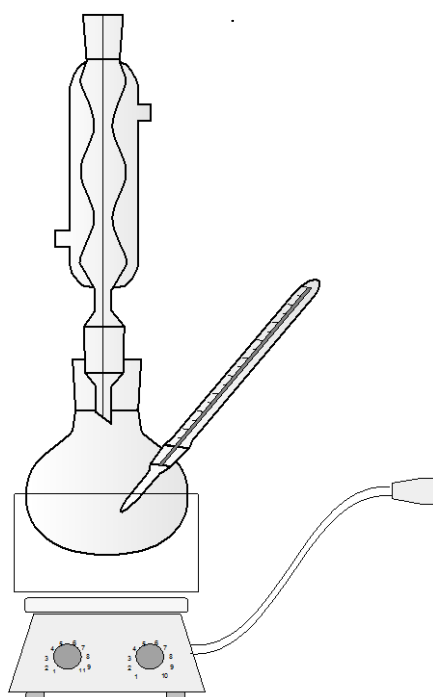


Figure. III.1 : Montage employé pour l'activation

Chapitre IV

Synthèse des époxydes

Au cours de ce travail, les réactifs principaux utilisés sont:

- Malononitrile
- Benzaldehyde
- Acetophénone
- Benzophénone
- Hypochlorite de sodium
- L'eau oxygénée
- Dichlorométhane
- Méthanol

Les masses des produits ont été pesés par une balance marque SARTORIUS Bp 12 1S, Max 120g de précision vaut 0.1 mg.

Les points de fusion, mesurés par un appareil électrothermal de type GALLENKAMP.

La chromatographie sur couche mince (C.C.M) a été réalisé sur plaques de gel de silice, et une phase mobile dichlorométhane/ n hexane (50/50).

Les spots ont été révélés à la lumière UV ou par les vapeurs d'iode .

IV-1 Préparation des oléfines :

a-Préparation d'alcène Ph-CH=C(CN)₂ :

Dans une fiole conique de 500 ml munie d'un barreau aimanté, on introduit 0.2 moles de benzaldéhyde (20.4 ml), et 0.21 moles de malononitrile (13.5 ml) et 32g de chlorure de zinc anhydre .

On surmonte la fiole d'un réfrigérant, le mélange est porté à 100°C pendant 15 min sous agitation à l'aide d'un bain-marie.

On triture le solide obtenu et on ajoute 300 ml d'une solution aqueuse d'éthanol à 1 % .On met la fiole dans un cristalliseur de 500 ml contenant un mélange eau –glace pendant 15 min. on filtre le solide sur büchner.

On lave les cristaux avec 100 ml d'une solution aqueuse d'éthanol à 1 % glacée.

On recristallise le solide obtenu dans un mélange acétone- méthanol.[40]

Résultats :

*cristaux blancs jaunâtres,

*Rendement : Rdt = 70 %

*point de fusion : Tf = 82 °C (littérature :82 °C)

b-Préparation d'alcènes $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ et $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$:

Dans un ballon bicol de 500 ml muni d'un réfrigérant, on place un mélange équimolaire 0.2 moles de cétone (23.32 ml pour l'acétophénone, et 36.44 g pour le benzophénone) et de malononitrile (12.68 ml) dans 100 ml de benzène anhydre, 35ml d'acide acétique cristallisable et 15 g d'acétate d'ammonium. Le mélange est chauffé à reflux durant environ 24 h.

Après refroidissement, la phase organique est lavée par de l'eau, puis par une solution de carbonate de sodium et à nouveau par de l'eau.

Après séchage sur Na_2SO_4 et élimination du benzène sous pression réduite.

L'oléfine est recristallisée par l'acétonitrile.

Résultats :

Pour l'oléfine $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$

*cristaux jaunes

* Tf = 90-92 °C (littérature 92 °C).

*Rdt = 67 %

Pour l'oléfine $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$

*cristaux jaunes

* Tf = 137 °C (littérature 138 °C).

*Rdt = 78 %

IV-2 Epoxydation des oléfines :

Nous montrons l'époxydation des oléfines gem-disubstituées par deux groupements électroattracteurs par l'hypochlorite de sodium sur l'argile de Meneaa à différentes températures d'activation et par activation chimique. Avec un mode opératoire simplifié, et nous essayons enfin de proposer un mécanisme d'époxydation .

IV-2-1 Epoxydation des oléfines par l'hypochlorite de sodium :

Le réactif est préparé par imprégnation de l'argile sur l'oléfine qui est en solution dans 2 ml d'acétonitrile .

L'hypochlorite de sodium (eau de javel concentrée, 47°chlorométrique) est ajouté à la température ambiante.

L'époxyde est extrait au dichlorométhane .

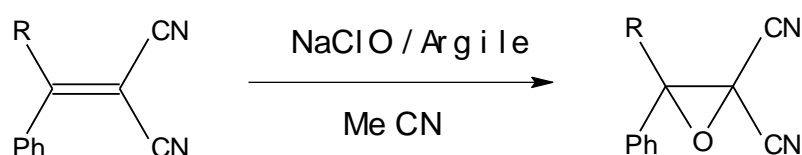


schéma IV-1 : Réaction d'époxydation d'oléfine par l'hypochlorite de sodium

On a utilisé six échantillons d'argile M, M250, M400, M500, M600, Mac

IV-2-1-1 Mode opératoire :

On dissout 5 mmoles d'oléfine (0.771 g pour $\text{PhHC}=\text{C}(\text{CN})_2$, 0.841g pour $\text{Ph}(\text{CH})_3\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$, et 1.151 g pour $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$) dans un minimum d'acétonitrile (2ml) que l'on dépose sur le système Argile/ NaClO , préparé par imprégnation de 5ml d'eau de javel concentrée, sur 2 g d'argile. On abandonne sous agitation, à la température ambiante.

On épuise ensuite avec 2×25 ml de dichlorométhane. Le solvant est éliminé sous pression réduite et l'époxyde est obtenu.

On fait la recristallisation de $\text{PhHCOC}(\text{CN})_2$ par un mélange (50/50) d'éther et éther de pétrole et les 2 autres par le méthanol.

IV-2-1-2 Résultats et discussions :

On a abouti au résultats suivants :

Tableau IV-1 : caractéristiques des époxydes obtenus.

Epoxyde	couleur	Point de fusion F (C°)	Littérature[2] F (C°)
PhHCOC(CN) ₂	Blanc	54-56	52-53
PhCH ₃ COC(CN) ₂	Blanc	53-58	55-56
(Ph) ₂ COC(CN) ₂	Blanc pale	157-160	163

Tableau IV-2 : Résultats d'époxydation par différents échantillons d'argile .

Epoxyde	Temps nécessaire (min)	Rendement (%) littérature [2]	Rendement (%) des différents échantillons d'argile					
			M	M25	M40	M50	M60	Mac
PhHCOC(CN) ₂	120	68	15.7 6	51.7	59.10	63	58.6	67.5
PhCH ₃ COC(CN) ₂	120	75	15.8	27.5	30.1	33.88	32.76	74.5 0
(Ph) ₂ COC(CN) ₂	90	82	0	33.07	50	96.17	62.83	98.3

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure ci-dessous.

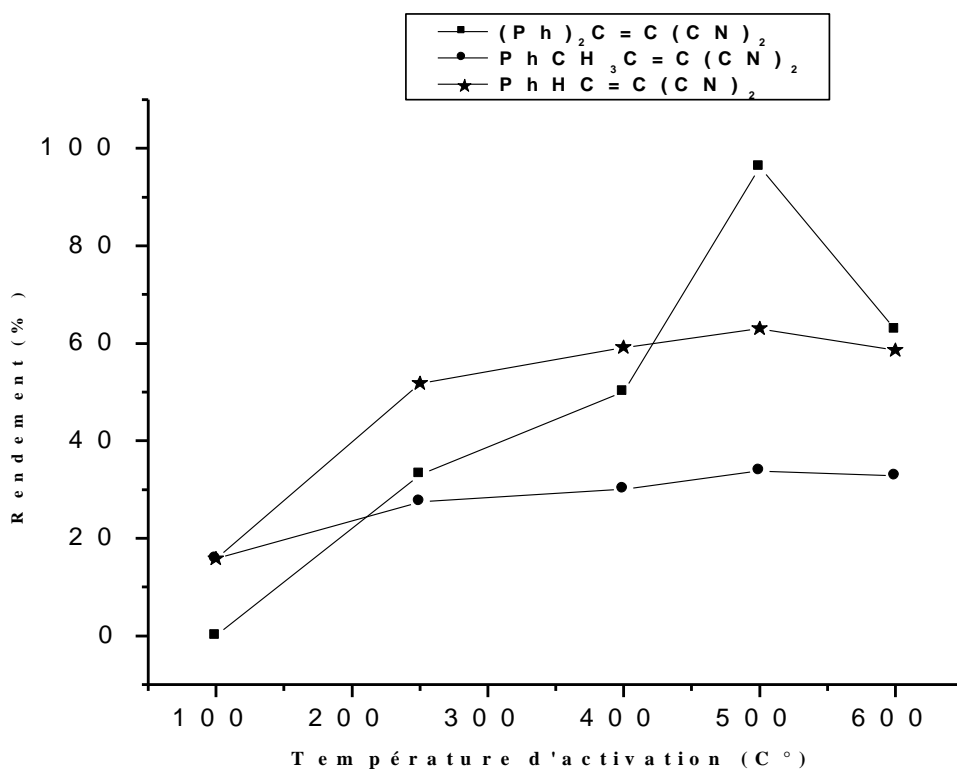


Figure IV.1 : Variation du rendement en fonction de la température d'activation

On constate que l'augmentation de la température d'activation jusqu'au 500 °C améliore le rendement de la réaction, cette température peut être considérée comme température optimale car on a obtenu le plus haut rendement, et toute augmentation de la température induit une baisse en matière de rendement.

Tandis que le meilleur rendement est observé à l'argile activée chimiquement

On peut interpréter ces résultats par la variation des sites actifs de l'argile. Lorsqu'on augmente la température, on libère les sites de support de l'eau occupée jusqu'à la température 600 °C qu'il y a peut-être une destruction de la matière

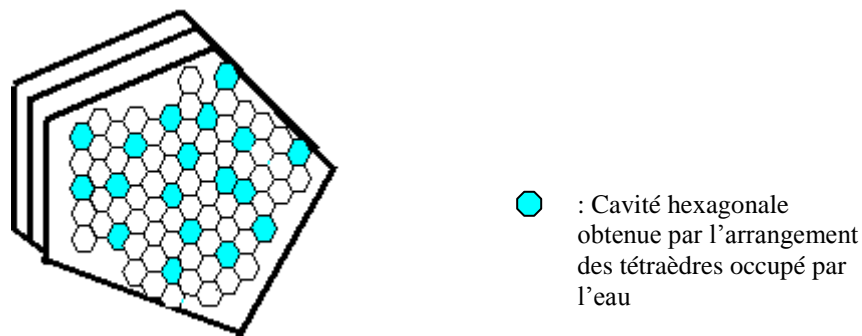


Figure IV.2: Molécules d'eau adsorbée par une particule argileuse.

IV-2-1-3 Mécanisme de l'époxydation :

En milieu homogène, l'époxydation par l'hypochlorite de sodium, des oléfines électrophiles commence par une attaque nucléophile de l'oléfine, par ClO^- , suivie d'une élimination de l'ion Cl^- avec cyclisation en époxyde. Cette seconde phase doit être très rapide pour éviter l'isomérisation du carbanion intermédiaire (C).

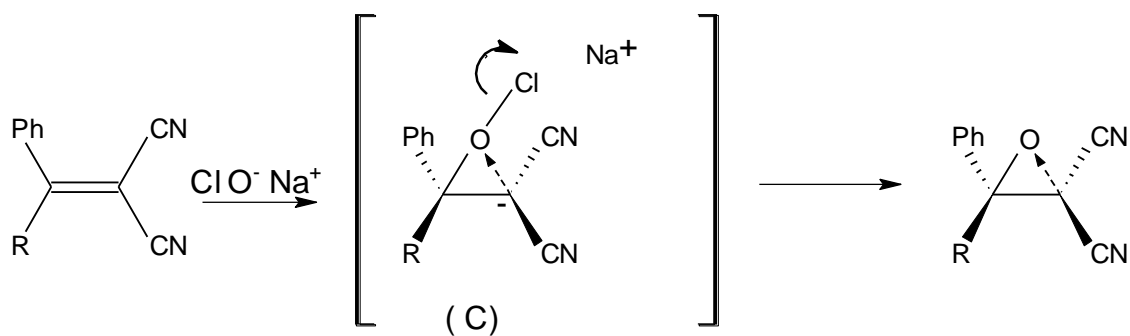


Schéma IV-2 : Mécanisme d'époxydation dans un milieu homogène.

Une interaction entre le carbanion et l'oxygène du groupement CIO s'établit peut-être en même temps que l'addition de ClO^- , ce qui évite l'isomérisation du carbanion (C) et explique la haute stéréospecificité de la réaction.

En milieu hétérogène on utilise un support qui possède des sites acides [A] et basiques [B].

Premièrement les sites acides du support augmente le déficit des électrons dans le site d'attaque.

L'attaque de l'oléfine par l'ion ClO^- doit s'accompagner d'une complexation de l'anion formé par les sites acides du support. Ce carbanion ainsi évolue vers l'époxyde.

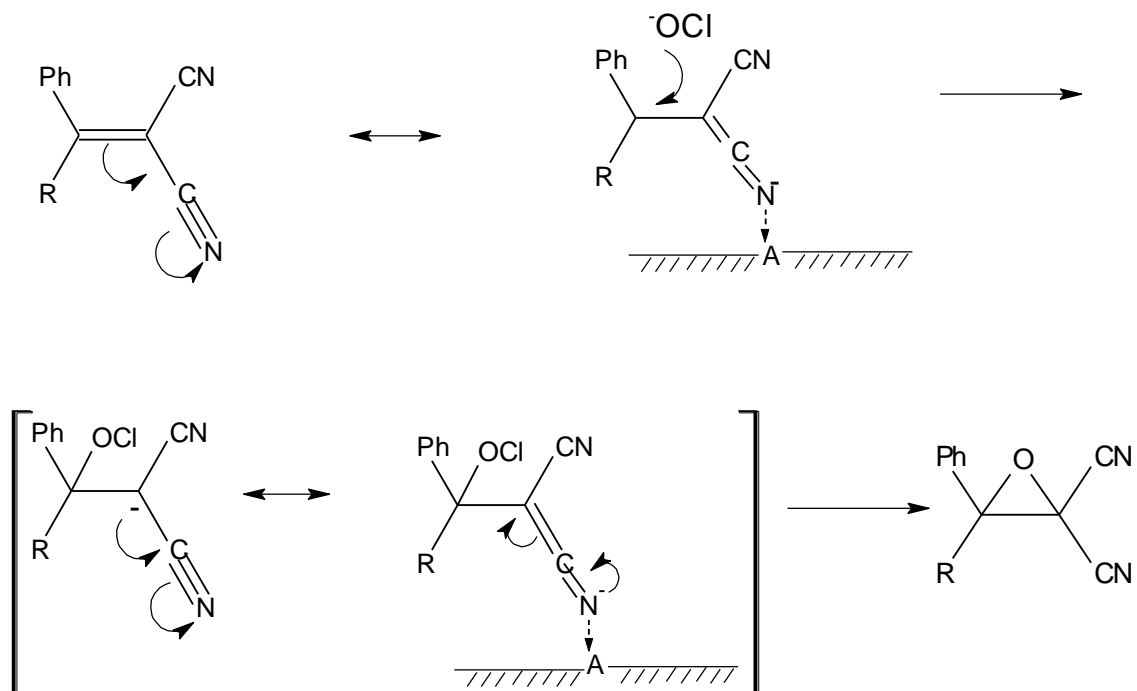


Schéma IV-3 : Mécanisme proposé d'époxydation sur un support d'argile.

IV-2-2 Epoxydation des oléfines par l'eau oxygéné :

IV-2-2-1 Mode opératoire :

L'oléfine ($\text{PhHC}=\text{C}(\text{CN})_2$, $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$)(5 mmoles) dissoute dans 2 ml de MeCN est mélangée à 2g d'argile (Mac). On ajoute 4 ml de H_2O_2 , sous agitation à la température ambiante, on épuise après 2 heures de réaction à l'aide de dichlorométhane (2×25 ml).

Après on évapore le solvant sous pression réduite.

IV-2-2-2 Résultats et discussions :

Dans ces deux réactions on a abouti à un mélange, après séparation par la CCM préparatif (la phase stationnaire c'est le gel de silice, et la phase mobile 50/50 dichlorométhane et n-hexane) et d'après les analyses spectroscopiques on a abouti au deux composés suivants :

- $\text{PhHCOCCN}(\text{CONH}_2)$ de rendement 57 % de température de fusion $F= 124-125$ C°, et $\text{PhHCOC}(\text{CN})_2$ de rendement 40%.

- $\text{PhCH}_3\text{COCCN}(\text{CONH}_2)$ de rendement 74 % de température de fusion $F= 109-112$ C°, et $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{COC}(\text{CN})_2$ de rendement 19 %.

Il en résulte une hydrolyse du groupement nitrile selon le schéma réactionnel suivant :

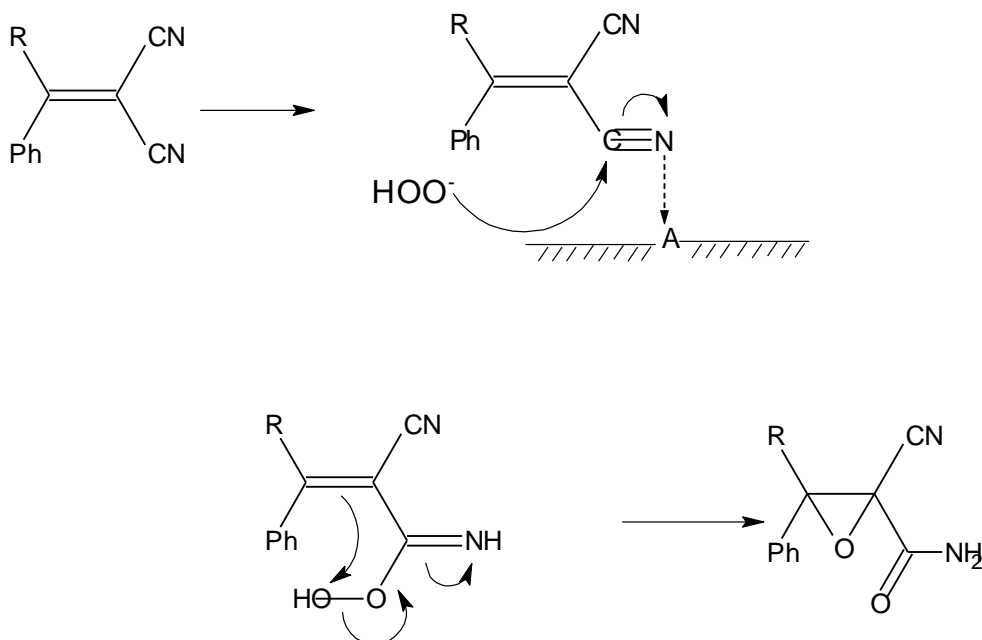


Schéma IV-4 :L'hydrolyse de groupement nitrile.

IV-3 Préparation des oléfines sur un support d'argile :

Comme on a trouvé que l'époxydation par l'argile activée chimiquement est très efficace, on a essayé de préparer l'oléfine par cet échantillon d'argile .

On a remarqué que cette préparation est très facile pour l'oléfine $\text{PhHC}=\text{C}(\text{CN})_2$, a un rendement de 96 %

Et elle nécessite 6 heures pour la préparation de l'alcène $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ à un rendement de 95 %, et on n'a pas pu préparer l'oléfine $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$.

Les oléfines sont obtenues par la réaction de Knoévenagel : l'aldéhyde ou la cétone est mélangé au composé à méthylène actif. Cette synthèse est réalisée sur l'argile, et conduit au produit de bonne pureté.

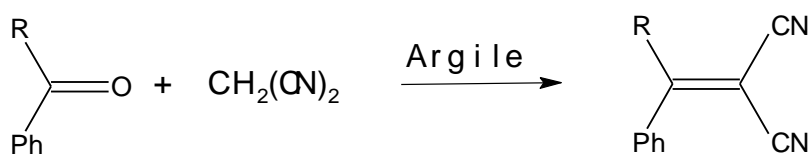


Schéma IV-5 : Réaction de préparation des oléfines.

IV-3-1 mode opératoire :

a-Préparation d'alcène Ph-CH=C(CN)_2 :

Sur un mélange équimolaire 0.1 moles de benzaldéhyde (10,20 ml) et de malononitrile (6,34 ml) on ajoute 20 g d'argile, le mélange est agité pendant 5 min, à 0 °C (glace). On extrait par (3 ×150 ml) de dichlorométhane, qui est ensuite évaporé sous pression réduite, on fait la recristallisation par un minimum d'acétonitrile.

b-Préparation d'alcène $\text{Ph(CH}_3\text{)C=C(CN)}_2$:

Sur un mélange équimolaire 0.1 moles d'acétophénone (11.77 ml) et de malononitrile (6,34 ml) on ajoute 20 g d'argile, le mélange d'acétophénone et de malononitrile doit être homogène : il peut être tiédi si nécessaire. On abandonne 6 heures à température ambiante . L'extraction se fait par (3 ×150 ml) de dichlorométhane, qui est ensuite évaporé sous pression réduite.

IV-3-2 Résultats :

- PhHC=C(CN)_2 a un rendement de 96 %.
- $\text{Ph(CH}_3\text{)C=C(CN)}_2$ a un rendement de 95 %.

IV-3-3 Mécanisme de la réaction de condensation :

La réaction de Knoevenagel réalisée à la surface d'argile met en jeu un processus identique que ce de l'époxydation.

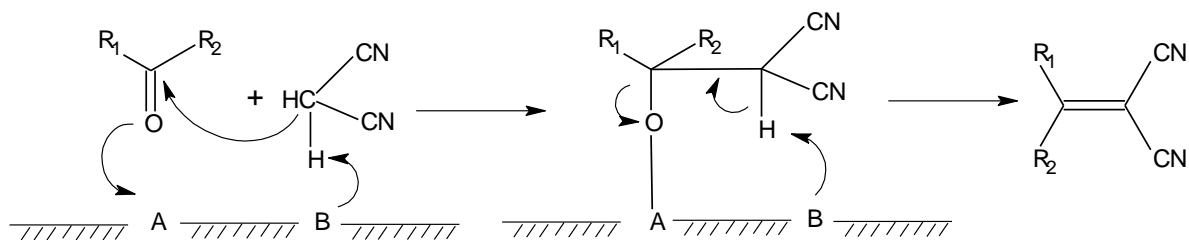


Schéma IV-6: Mécanisme de la Réaction de Knoevenagel sur la surface d'argile .

IV-4 Epoxydation directe :

Nous avons vu que la préparation des alcènes à partir d'aldéhyde ou de cétone et le composé à méthylène actif, sur l'argile activée chimiquement était simple et d'un très bon rendement.

Nous avons vu aussi que le système argile/NaOCl était efficace pour époxyder ces alcènes, la réaction est facile à mettre en œuvre et d'une pureté appréciable .

Nous avons alors pensé à réaliser, dans un seul récipient (sans extraire l'oléfine intermédiaire) avec NaOCl.

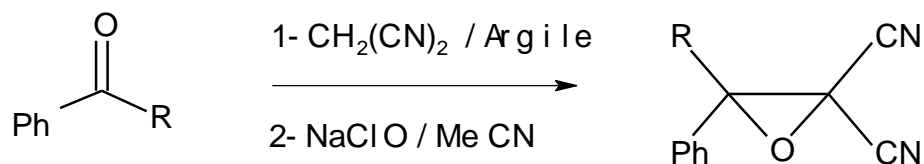


Schéma IV-7 : Réaction knoevenagel- époxydation.

IV-4-1 mode opératoire :

a-Préparation d'époxyde Ph-CHOC(CN)₂ :

Le mélange de 10 mmoles de benzaldéhyde (1.02 ml) et de 10 mmoles de malononitrile (0.634 ml) , est additionné à 2 g d'argile(Mac) , à 0 C°.Après 5 min d'agitation, 5 ml d'hypochlorite de sodium, sont ajoutés. Quand la réaction est complète après 120 min, l'époxyde est extrait avec 2 ×25ml de dichlorométhane.

b-Préparation d'époxyde Ph-(CH₃)COC(CN)₂ :

Le mélange équimolaire de 10 mmoles d'acétophénone (1.177 ml) et de 10mmoles de malononitrile(0.634 ml) , est additionné à 2 g d'argile(Mac) , à température ambiante après 6 heures d'agitation, 5 ml d'hypochlorite de sodium, sont ajoutés. Quand la réaction est complète après 90 min, l'époxyde est extrait avec 2 ×25ml de dichlorométhane.

IV-4-2 Résultats et discussions :

Pour l'époxyde Ph-(CH₃)COC(CN)₂ le rendement Rdt= 70%.

Pour l'époxyde PhHCOC(CN)₂ le rendement Rdt= 73%.

Cette réaction dans un seul récipient, constitue un gain de temps et de travail appréciable et aisément réalisé, par addition d'argile sur un mélange homogène d'aldéhyde ou de cétone et le composé à méthylène actif. Sous agitation après un temps bien déterminé on ajoute l'hypochlorite de sodium.

Chapitre V



Etude spectroscopique

Introduction :

Il existe de nombreuses formes d'interactions entre la matière et le rayonnement électromagnétique. Les modalités et les effets observables de ces interactions dépendent très étroitement de la structure de la matière .

L'observation et l'analyse de ces phénomènes peut donc apporter des information sur cette structure, et il correspond toute une « panoplie » de techniques, à la disposition entre autres des chimistes pour lesquels elle sont devenues des auxiliaires irremplaçable dans le travail d'élucidation des structures.

Ils y trouvent de nombreux renseignements extrêmement « fins », qu'ils ne pourraient pas obtenir autrement.[4]

On présente dans ce chapitre deux méthodes spectroscopiques, Ultra-violette et Infrarouge.

V-1 Spectrophotométrie Ultra-violette :

Cette spectroscopie est l'étude de l'absorption par une substance du rayonnement électromagnétique dans les domaines du visible et du proche ultra-violet : en générale, les spectres d'absorption seront tracés pour les longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm.

La spectrophotomètre UV sert à l'identification d'un composé par son spectre d'absorption qui présente des maxima caractéristiques du composé. [40]

V-1-1 Résultats :

Les analyses UV des composés résultant sont effectuées en utilisant le méthanol comme solvant, et ils sont enregistrés sur un appareil spectrophotomètre de type UNICAM.

les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau V-1 : Bandes des spectres UV des composés obtenus.

Composé	Longueur d'onde UV(nm)
Ph-CH=C(CN) ₂	208 , 215 , 308
Ph(CH ₃)C=C(CN) ₂	215 , 237 , 295
(Ph) ₂ C=C(CN) ₂	218 , 236 , 321
PhHCOC(CN) ₂	204 , 226
Ph(CH ₃)COC(CN) ₂	208 , 226 , 294
(Ph) ₂ COC(CN) ₂	218 , 236

$\text{PhHCOCN}(\text{CONH}_2)$	208 , 226
$\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{COCN}(\text{CONH}_2)$	204 , 219

Figure V.1 :Spectre UV de 1,1-dicyano-2-phenyl ethene

Figure V.2 :Spectre UV de Epoxy(1,1-dicyano-2-phenyl ethene)

Figure V.3 : Spectre UV de 1,1-dicyano-2-phenyl propene

Figure V.4 : Spectre UV de Epoxy(1,1-dicyano-2-phenyl propene)

Figure V.5 : Spectre UV de 1,1-dicyano-2,2-diphenyl ethene

Figure V.6 : Spectre UV de Epoxy(1,1-dicyano-2,2-diphenyl ethene)

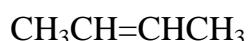
Figure V.7 : Spectre UV de Epoxy(1-amido-1-cyano-2-phenyl ethene)

Figure V.8 : Spectre UV de Epoxy(1-amido-1-cyano-2-phenyl propene)

V-1-2 Interprétation des résultats

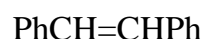
D'après la littérature [41], les nitriles α, β insaturés absorbent dans la région de l'UV proche, vers 213 nm.

La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de l'éthylène a la longueur d'onde UV avec une bande intense à $\lambda_{\max} = 165$ nm, s'il y a conjugaison de deux ou plusieurs doubles liaisons, la position de la bande subit un effet bathochrome exemple : [42].



$$\lambda_{\max} = 174 \text{ nm}$$

mesuré dans l'éther de pétrole



$$\lambda_{\max} = 306 \text{ nm}$$

mesuré dans le benzène

La longueur d'onde de benzène monosubstitué par le groupement $\text{CH}=\text{CH}_2$ mesuré dans l'éthanol vaut 244 nm. d'après la littérature [42].

On a aussi trouvé que les éthers de groupement (C-O) absorbent à des longueurs d'onde inférieures à 185 nm et sont donc couramment utilisés pour le travail dans la région de l'UV proche. [41]

Les spectres UV des produits synthétisés présentent une gamme de bandes interférées entre 200 et 321 nm qui peuvent renfermer probablement les bandes caractéristiques des groupes signalés ci-dessus. Néanmoins il est difficile de les déterminer, du fait de l'influence des substituants.

Et d'après le domaine de balayage de l'appareil utilisé on n'a pas pu initialiser le balayage moins de 200 nm où il y a peut-être absorption surtout celle caractérisant l'époxyde.

V-2 Spectrophotométrie Infrarouge :

La spectrophotométrie infrarouge est la méthode la plus couramment appliquée par le chimiste organicien, en raison de sa facilité de mise en œuvre et de la richesse des informations qu'elle offre.

La spectroscopie IR permet d'effectuer les déterminations qualitatives suivantes :

- L'identification des groupes fonctionnels.

- Tests d'identité.
- Contrôle de réaction en synthèse.
- Détermination de la structure (en combinaison avec d'autres méthodes spectroscopiques).

La région limitée entre 4000 et 400 cm^{-1} est la plus utile d'un point de vue pratique pour le chimiste organicien [41].

Dans le tableau suivant on présente quelques fréquences des bandes IR caractéristiques aux composés synthétisés, puisée de la littérature. [41], [42]

Tableau V-2 : Nombre d'onde des bandes IR caractéristiques aux composés synthétisés.

Bandes de spectre IR , $\nu(\text{cm}^{-1})$	Groupement
1450-1600	C=C liaison de cycle aromatique (se présente sous la forme de plusieurs bandes).
1620-1680	C=C (pour les alcènes trisubstitués la bande est faible et pour les alcènes tétrasubstitués la bande est très faible ou absente)
2210-2260	C \equiv N (bande de faible à moyenne intensité)

1630-1690	C=O (dans les amides O=C-N)
3300-3500	N-H (dans les amines et les amides)

Et pour le cycle époxy l'élongation symétrique apparaît vers 1250 cm^{-1} , une autre bande apparaît entre 950 et 810 cm^{-1} , elle est attribuée à l'élongation assymétrique. Une troisième bande, appelée " bande des 12 microns " apparaît entre 840 et 750 cm^{-1} .

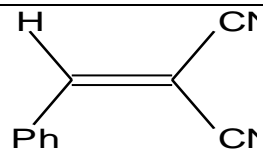
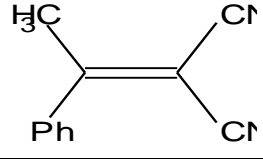
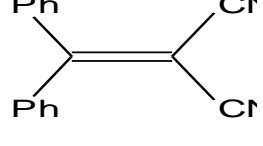
Les vibration d'élongation des C-H du cycle époxy apparaissent entre 3050 et 2990 cm^{-1} . [41]

V-2-1 Résultats :

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil à transformée de fourrier FTIR 830 marque SHIMADZU.

Les produits sont analysés sous forme de pastille avec le KBr.

Tableau V-3 : Bande IR des composés obtenus.

Nom de composé	Structure	Bandes de spectre IR $\nu(\text{cm}^{-1})$
1,1-dicyano -2-phenyl ethene		3031.9 , 2223.8 , 1652.9 , 1591.2 , 1568.0 , 1541.0 , 1450.0 , 1218.9, 958.6 , 756.0 , 678.9
1,1-dicyano -2-phenyl propene		3411.8 , 3066.6 , 2227.6 , 1653.5 , 1583.4 , 1564.2 , 11440.7 , 1377.1 , 1190.0 , 771.5 , 700.1
1,1-dicyano -2,2-diphenyl ethene		3062.7 , 2221.8 , 1654.8 , 1593.1 , 1575.7 , 1529.4 , 1330.8 , 1180.4 , 700.1

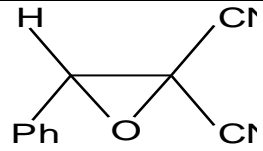
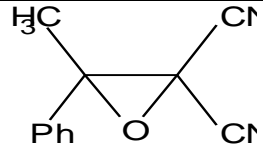
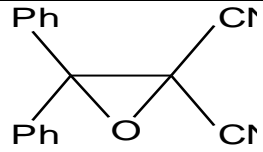
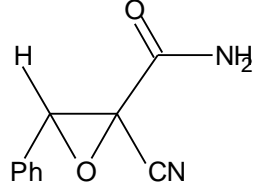
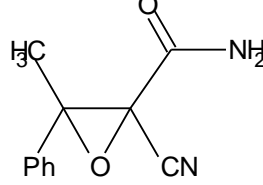
Epoxy (1,1-dicyano -2-phenyl ethene)		3066.6 , 2260.4 , 1558.4 , 1541.0 , 1496.7 , 1267.1 , 1191.9 , 893.0 , 761.8 ,
Epoxy (1,1-dicyano -2-phenyl propene)		3066.6 , 2939.3 , 2229.6 , 1585.4 , 1566.1 , 1496.7 , 1267.1 , 921.9 , 767.6
Epoxy (1,1-dicyano -2,2-diphenyl ethene)		3060.8 , 2221.8 , 1593.1 , 1575.7 , 1529.4 , 1330.8 , 1292.2 , 1001.0 , 887.2 , 754.1
Epoxy(1-amido-1-cyano- 2-phenyl ethene)		3408.0 , 3309.6 , 2252.7 , 1676.0 , 1595.0 , 1560.3 , 1541.0 , 1271.0 , 908.4 , 767.6
Epoxy(1-amido-1- cyano-2-phenyl propene)		3367.5 , 3199.7 , 3033.8 , 2254.6 , 1674.1 , 1558.4 , 1541.0 , 1496.7 , 1271 , 904.6 , 769.5

Figure V.9 : Spectre IR de 1,1-dicyano-2-phenyl ethene

Figure V.10 : Spectre IR de Epoxy (1,1-dicyano-2-phenyl ethene).

Figure V.11 : Spectre IR de 1,1-dicyano-2-phenyl propene.

Figure V.12 : Spectre IR de Epoxy (1,1-dicyano-2-phenyl propene).

Figure V.13 : Spectre IR de 1,1-dicyano-2,2-diphenyl ethene.

Figure V.14 : Spectre IR de Epoxy (1,1-dicyano-2,2-diphenyl ethene).

Figure V.15 : Spectre IR de Epoxy (1-amido-1-cyano-2-phenyl ethene).

Figure V.16 : Spectre IR de Epoxy (1-amido-1-cyano-2-phenyl propene).

V-2-2 Interprétation des résultats :

Le spectre d'infrarouge d'oléfine $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ présente les différents pics caractéristiques suivants :

A 2221.8 cm^{-1} : une bande intense caractéristique aux vibrations d'élongation du lien ($\text{C}\equiv\text{N}$).

$1593.1, 1575.7, 1529.4 \text{ cm}^{-1}$: des bandes de moyennes à fortes intensités caractéristiques aux vibrations de valence de ($\text{C}=\text{C}$) aromatique

$1654,8 \text{ cm}^{-1}$: une bande de faible intensité caractéristique aux vibrations d'élongation ($\text{C}=\text{C}$) aliphatique

Pour le spectre de son époxyde $(\text{Ph})_2\text{COC}(\text{CN})_2$:

Il y a présence toujours des bandes à 2221.8 cm^{-1} caractéristiques au groupement ($\text{C}\equiv\text{N}$), et à $1593.1, 1575.7, 1529.4 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques au ($\text{C}=\text{C}$) aromatique.

En remarque l'absence de ($\text{C}=\text{C}$) aliphatique à $1654,8 \text{ cm}^{-1}$ et l'apparition des bandes de forte à moyenne intensité à $1292.2, 910.3, 887.2 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques à la fonction ($\text{C}-\text{O}$) de l'époxyde.

En présente dans ce tableau les bandes IR caractéristiques aux alcènes synthétisés

Tableau V-4 : Bandes IR caractéristiques aux alcènes synthétisés.

composé	Bandes IR caractéristique au groupement (C≡N)	Bandes IR caractéristique au (C=C) aromatique	Bandes IR caractéristique au (C=C) aliphatique
1,1-dicyano -2-phenyl ethene	2223.8	1591.2 , 1568.0 , 1541.0	1652.9
1,1-dicyano -2-phenyl propene	2227.6	1583.4 ,1564.2 , 1506.3	1653.5
1,1-dicyano -2,2-diphenyl ethene	2221.8	1593.1 , 1575.7 , 1529.4	1654.8

En présente dans ce tableau les bandes IR caractéristique au époxyde synthétisées

Tableau V-5 : Bandes IR caractéristiques aux époxydes synthétisés.

Composé	Bandes IR	Bandes IR	Bandes IR
----------------	------------------	------------------	------------------

	caractéristique au groupement (C≡N)	caractéristique au (C=C) aromatique	caractéristique au (C-O) de l'époxyde
Epoxy (1,1-dicyano-2-phenyl ethene)	2260.4	1541.0 , 1496.7 , 1456.2	1267.1 , 893.0 , 761.8
Epoxy (1,1-dicyano-2-phenyl propene)	2229.6	1585.4 ,1566.1 , 1496.7	1267.1 , 921.9, 767.6
Epoxy (1,1-dicyano-2,2-diphenyl ethene)s	2221.8	1593.1 , 1575.7 , 1529.4	1292.2 , 910.3 , 887.2
Epoxy(1-amido-1-cyano-2-phenyl ethene)	2252.7	1595.0 , 1560.3 1541.0	1271.0 , 908.4 , 767.6
Epoxy(1-amido-1-cyano-2-phenyl propene)	2254.6	1558.4 , 1541.0 1496.7	1271.0 , 904.6 769.5

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence les avantages et les intérêts des réactions en milieu hétérogène pour les réactions d'époxydation et pour les séquences de Knoevenagel-époxydation.

L'avantage du milieu hétérogène c'est la facilité d'extraction des produits formés avec un bon degrés de pureté.

La séquence Knoevenagel-époxydation avec NaOCl a été examinée, cette séquence permet de supprimer l'utilisation supplémentaire de solvant d'extraction, et donc un gain de temps et de travail important.

Dans le but de valorisation des ressources naturelles, on a utilisé l'argile de Ménea (W.Ghardaia), comme support pour les réactions d'époxydation. Et parmi les résultats clés de cette étude c'est de fixer les conditions d'activation meilleurs de ce type d'argile. On a trouvé que le traitement chimique de cette argile par l'acide chlorhydrique donne des bons résultats par rapport à l'activation thermique, et la température la plus adéquate de ce type d'argile pour cette réaction est de 500 C°.

Des recherches futures pourront être réalisées:

- La recherche d'autre type de traitement pouvant améliorer en plus les caractéristiques de cette argile pour la réaction d'époxydation (peut être l'argile à pilier).
- D'essayer de réaliser d'autres types de réactions par cette argile.

Bibliographie

- [1]. C.Sundberg, *Chimie organique avancée*, tome II, DeBœck & Larcier S.a, Paris, Bruxelles, 1997, 633.
- [2]. J.J.Pommert, A.Robert, *Tetrahedron*, 1971, 27, 2977.
- [3]. Norman L.Allinger, et all, *Chimie organique*, tome II, McGraw-Hill, Paris, 1975, 346.
- [4]. Paul.Arnaud, *Chimie organique*, Dunod, Paris, 1997, 197,300,131.
- [5]. V.G.Dryuk, *Tetrahedron*, 1976, 32, 2855.
- [6]. Didier.Astruk, *Chimie organométallique*, EDP Sciences, Paris, 2000.
- [7]. J.R.Mohrig, P.J.Vreede, S.C.Schultz, C.A.Fierka, *j.org.chem.*, 1981, 46, 4655.
- [8]. K.S.Kirshembaun, K.B.Sharpless, *j.org.chem.* 1985, 50, 1979.
- [9]. D.Part, R.Lett, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 707.
- [10]. Pierre Lazlo, *Résonances de la synthèse organique*, Ellipses, Paris, 1993, 115-118.
- [11]. A.Mann, C.G.Wermuth, *Medicine/sciences*, 2001, 17, 1230-1232.
- [12]. Anastas, P.T.Kirchhoff, M.M, *Acc.Chem.Res*, 2002, 35(9), 686-694.
- [13]. I.Ojama, *Catalytic asymmetric synthesis*, Wiley-VCH, Canada, 1993.
- [14]. K.Srinivasan, P.Michaud, J.K.Kochi, *J.Am.Chem.Soc*, 1986,108, 2309.
- [15]. H.E.Foniouni, S.Krishnan, G.A.Hamilton, *J.Am.Chem.Soc*, 1983, 105, 7672.
- [16]. S.Krishman,D.G.Kuhn, G.A.Hamilton, *J.Am.Chem.Soc*, 1977,99, 8121.
- [17]. H.O.House, R.L.Wasson, *J.Am.Chem.Soc*, 1957,79, 1488.
- [18]. C.Clark, P.Hermans, O.Meth-Cohen, C.Moore, H.C.Taljaard, G.VanVuuren, *Chem.Comm.* 1986,1378.
- [19]. H.O.House, R.S.Ro, *J.Am.Chem.Soc*, 1958, 80, 2428.

- [20]. G.B.Payne, *J.Org.Chem*, 1961, 26, 250 .
- [21]. B.C.B.Bezuidenhoudt, A.Swanepoel, J.A.N.Augustyn, D.Ferreira,
*Tetrahedron , Lett.*1987, 28, 4857.
- [22]. S.Caillère, S.Hénin, *Minéralogie des argiles*, Masson et Cie, Paris, 1963.
- [23]. Mohamed Tas, thèse de magister, 1992, Alger, ENP.
- [24]. Jiřikanta, *Applied clay science*, 1995, 10, 275-335.
- [25]. I.A.Voinvitch et all, *Analyse minéralogique des sols argileux*,
EYROLLES, Paris, 1971.
- [26]. Scott C.R, *Introduction to soil mechanics and foundations*,
Applied science publishers, London, 1980, pp32-34.
- [27]. A.Hafsi, *Rapport de Rédaction du CRSTRA*, 2002.
- [28]. Scacchi, M.Bouchy, J.F.Foucaut, O.Zahraa, *Cinétique et catalyse*,
TEC & DOC, Paris, 1996.
- [29]. Rajender S.Varma, *Tetrahedron* ,2002, 58, 1235-1255.
- [30]. A.Vaccari, *Applied clay science*, 1999, 14, 161-198.
- [31]. Mitchel J.K. , *Fundamental of Soil Behaviour*,1993, John Wiley & Sons,
pp 437.
- [32]. Thorez.J , *Minéralogie des argile*, Edition de l'université de l'Etat
à Liège,1984.
- [33]. Head K.H., *Manuel of Soil Laboratory Testing*, Volume I,
PENTECH PRESS, London, 1980.
- [34]. M.Robert, D.Tessier, *Annale agronomique*, 1974, 25, 860-882.
- [35]. Sernac, Fernandez alvarez T, *Annales de quimica*, 70, 1974,760.
- [36]. DaundyA.J, *J.Soc.Oil.Sci*, 20,1969,278.
- [37]. Boulariah Mohamed, Thèse de magister, 1990, USTHB, Alger.
- [38]. Selmi El Hachmi, Thèse de magister, 1996.ENP, Alger.
- [39]. Bennikous Belkacem, Thèse de magister, 1985.ENP, Alger.
- [40]. N.Chemol,M.Hoff, *La microchimie*, De Boek & Larcier s.a, 1999, Paris,
Bruxelles, pp 77

- [41]. R.M.Silverstein, G.C.Basler, T.C.Morill, *identification spectrométrique de composés organiques*, De Boek & Larcier s.a, 1999, Paris, Bruxelles, pp 91. [42]. M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, *méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*, Masson, Paris, 1997.

- Résumé -

Dans le cadre de développement des réactions conduites en milieu hétérogène liquide-solide, nous nous sommes proposées de rechercher à optimiser des conditions nouvelles qui facilitent la réaction d'époxydation des oléfines.

Les réactions en milieu liquide-solide sont connues pour être souvent plus sélectives qu'en milieu homogène avec une grande facilité d'isolement des produits formés.

Nous avons examiné l'époxydation par l'hypochlorite de sodium des oléfines déposées sur l'argile de la région de Ménea (W.Ghardaia), traité à différentes conditions.

Et comme on a réussi de préparer les oléfines par action d'un dérivé carbonylé avec un composé à méthylène actif déposé sur argile, nous nous proposons de mettre au point une synthèse d'époxyde à la surface d'un solide (argile) par séquence de réaction Knoevenagel-époxydation.

Mots clés : oléfines, époxydation, séquence Knoevenagel-époxydation.

في إطار تطوير التفاعلات المحضرة في وسط غير متجانس
سائل- صلب، قمنا بالبحث عن الظروف الأحسن و الملائمة
التي تسهل تفاعلات الأكسدة اللطيفة للألكينات .

التفاعلات في الوسط سائل- صلب معروفة بأنها غالباً
الأكثر اختياراً من تلك المحضرة في وسط متجانس ، حيث
أنها أكثر سهولة في فصل النواتج . فلقد قمنا باكسدة
الألكينات أكسدة اللطيفة بهوكلوريت الصوديوم على سطح
طين منطقة المنيعه (ولاية غرداية) معالج في ظروف مختلفة.

وبما أن الألكينات سهلة التحضير عن طريق مشتق كربونيلي مع مركب ذا ميثلان نشيط على سطح الطين

نقترح تحضير إبوكسيد على سطح صلب (الطين) بواسطة تفاعل جزئي كنوفناجل -إبوكسدة.

الكلمات الدالة : الألكينات ، تفاعلات الأكسدة اللطيفة ، تفاعل جزئي كنوفناجل -إبوكسدة.

- Abstract -

In the setting of reaction development driven in heterogeneous environment liquid-solid, we intended to search for to optimize the new conditions that facilitated the reaction of olefins epoxidation.

Reactions in solid-liquid environment are known to be often more selective than in homogeneous environment with a big easiness of product isolation .

We examined the epoxidation of olefins by the hypochlorite of sodium put down on the clay of the Menea (Ghardaia) , treated to different conditions.

And as we have succeeded to prepare the olefins by action of a derivative carbonyl with a compound to active methylene put down on clay, we intend to put to the point a synthesis of epoxide to the surface of a solid (clay) by sequence of Knoevenagel-epoxidation reaction.

Key words: olefins, epoxidation, Knoevenagel-epoxidation sequence.