

115/00/25

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Centre Universitaire Larbi Ben M'Hidi

Oum El Bouaghi

Institut des Sciences Exactes



N° de série.....

145 exp. CH. 74.

**SYNTHESE DE COLLECTEURS
CATIONIQUES DE TYPE
1,3,5-TRI(SUBSTITUES)-1,3,5-
TRIAZACYCLOHEXANES ET
ETUDE DE LEUR ADSORPTION
SUR LE QUARTZ**

Mémoire présenté pour l'obtention du Diplôme de
Magistère

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Organique Industrielle

Présenté par : BENSALAH ZOUBEIDA

Date de Soutenance :/...../2002

Membres du Jury :

Mr M. R. AL. HILLO

Pr. C.U O. El. Bouagui

Président

Mr A. BOUCHEMMA

M.C. C.U O. El. Bouagui

Rapporteur

Mr A.H. BELATAR

M.C. Univ. Constantine

Examineur

Mr M. BOUHENGUEL

M.C. C.U O. EL Bouagui

Examineur

06/A

25

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

RESUME :

Les collecteurs organiques cationiques à base d'amines jouent un rôle très important dans la chimie industrielle et trouvent une application dans le domaine de la flottation du quartz de minerai de phosphate de la région de Tébessa - Ferphos.

Le but de notre travail est la synthèse des composés de type 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes à partir d'une réaction de condensation d'arylamines et de la formaline.

La réaction de condensation des amines aromatiques primaires avec le formaldéhyde (CH_2O) a permis d'obtenir les résultats suivants (propositions) :

- 1- 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane avec un rendement élevé 80%, est obtenu par chromatographie sur colonne.
- 2- 1-(méthyl-2-phényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane avec un rendement 39%.
- 3- 1,3,5-tri(4-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane avec un rendement 81%.
- 4- 1-(4-fluorophényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane ou 1,3-di(4-fluorophényl)-5-phényl-1,3,5-triazacyclohexane avec un rendement 53%.

La réaction de condensation a été étudiée sous des conditions opératoires diverses et bien déterminées tel que la concentration de réactifs, la température et la durée d'agitation de la réaction.

L'élimination du quartz a nécessité de préparer des collecteurs cationiques par ajout de trois molécules de la solution d'acide chlorhydrique à 32%.

L'étude qualitative du phénomène d'adsorption de différents collecteurs cationiques sur la surface de minerai de quartz dans des conditions bien déterminées tel que la concentration du collecteur cationique, le pH et le temps de contact de la réaction, a permis de déterminer la forme d'adsorption ionique ou moléculaire.

Les structures des composés synthétisés ont été élucidées par les méthodes spectroscopiques usuelles (IR) ainsi que les propriétés physiques (point de fusion).

L'étude qualitative d'adsorption de différents collecteurs cationiques sur la surface de minerai de quartz a été faite par analyse spectroscopique infrarouge (IR).

Mots clés :

Amines, composés 1,3,5-tri (substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes, collecteurs cationiques et spectre infrarouge.

Remerciements :

Ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire de chimie organique du centre universitaire de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouagui, sous la direction scientifique de Monsieur A. Bouchemma Maître de Conférence au Centre Universitaire d'O.E.B.

J'adresse à Monsieur A. Bouchemma Maître de Conférence au centre universitaire Oum-El-Bouagui, ma profonde gratitude ainsi que ma reconnaissance, pour ces conseils et ces encouragements avec beaucoup, de patience et de gentillesse, et pour ces orientations tout au long de ce travail.

J'adresse l'expression de ma reconnaissance et de mes remerciements à Monsieur M. Bouhanguel Maître de Conférence au centre universitaire Oum-El-Bouagui, pour son aide précieuse pour l'élaboration de ce travail, ainsi que sa participation au jury.

J'adresse ma gratitude, et mes remerciements à Monsieur le professeur M. R. Y. Al Hillo au centre Universitaire Oum El Bouagui, pour ces conseils et ces encouragements lors de l'élaboration de ce travail et de présider le jury.

Je tiens à remercier Monsieur A.H. Belatar Maître de Conférence à l'Universitaire de Constantine qui m'a honoré pour participer au jury.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur Draïdi Mourad enseignant au centre Universitaire Oum El Bouagui,, Chargé de Cours en physique pour son aide précieuse pour la réalisation de ce manuscrit.

Je tiens à remercier tous les enseignants de centre Universitaire Oum El Bouagui, surtout Mr K. Lamara, Mr D. Belkacemi et Mr S. Hafsi, pour leurs encouragements durant toute la période de préparation.

J'exprime toute ma reconnaissance et mes remerciements à tout le personnel de l'institut de chimie université d'Annaba, pour son aide et ces encouragements surtout à Monsieur le Maître de Conférence Z. Regueïnia, Mr. K. Guerfi, Mr. S. Hazourli, Mr. M. Layacha, M^{elle} S. Zerour, M^{elle} Nina, et M^{elle} R. Mefteh qui a bien voulu m'aider pour la recherche bibliographique.

Mes remerciements s'adressent à M^{elle} H. Merine et M^{elle} Z. El Bahri des enseignantes à l'université Djallali Liabes Sidi Bel Abbes, Département chimie, Faculté des sciences, qui ont bien voulu m'aider à faire les analyses spectroscopiques infrarouges.

Mes remerciements s'adressent à tout le personnel des différents services de laboratoire Oum El Bouagui, pour l'aide matérielle et les moyens qu'ils ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail, surtout Mr. M. Messabhia, M^{me} Moussira, Mr. Maameri, Mr. Ramoul, Mr. Messaoud, Mr. Adel et M^{lle} Soria.

A tous ceux qui ont eu de m'aider de loin ou de proche lors de la réalisation de ce travail.

• Merci à toutes et à tous.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre I : Partie théorique.

I.1- Chimie des composés organiques azotés.....	01
I.1.1- Réactivité des amines.....	01
I.1.2- Propriétés physiques.....	02
I.1.3- Propriétés chimiques.....	03
I.1.4- Utilisation des amines.....	05
I.2- Composés hétérocycliques azotés saturés.....	06
I.2.1- Composés azacyclohexanes.....	07
I.2.2- Composés diazacyclohexanes.....	08
I.2.3- Composés 1,3,5-triazacyclohexanes.....	09
I.2.4- Utilisation des composés 1,3,5-triazacyclohexanes.....	13
I.3- Généralités sur la flottation.....	15
I.3.1- Principe de flottation.....	15
I.3.2- Réactifs de flottation.....	16
I.3.2.1- Collecteurs.....	16
I.3.2.2- Classification des collecteurs.....	16
I.3.2.3- Etude qualitative de l'adsorption de collecteurs cationiques sur la surface minérale du quartz.....	17
I.3.3- Mouillabilité de surface.....	18
I.3.4- Influence de la concentration en ions hydrogène dans l'eau.....	20
I.4- Caractérisation des amines en flottation.....	21
I.5- Caractérisation des minéraux utilisés.....	21
I.5.1- Propriétés de quartz étudié.....	21
I.5.2- Flottation de quartz.....	24
Chapitre II : Partie expérimentale.	
II.1- Introduction.....	
II.2-Méthodes d'analyses.....	25
II.3-Procédés de synthèse.....	25

II.4-Synthèse organique de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes à partir d'amines aromatiques primaires.....	27
II.4.1-Synthèse de 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane.....	27
II.4.2-Essai de synthèse de 1,3,5-tri(méthyle-2-phényl)-1,3,5-triazacyclohexane.....	27
II.4.3-Essai de synthèse de 1-(méthyl-2-phényl)-3,5-biphényl-1,3,5-triazacyclohexane.....	28
II.4.4-Essai de synthèse de 1,3,5-tri(4-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane.....	28
II.4.5-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'aniline et de 4-fluoroaniline.....	29
II.4.6-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir de 2-aminophénol.....	30
II.4.7-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'un mélange d'aniline et d'ammoniac.....	30
II.4.8-Synthèse Synthèse de N,N-Bis (4-nitrophényl)-diaminométhane.....	31
II.4.9-Synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'o-chloroaniline et /ou p-chloroaniline).....	32
II.5-Méthodes théoriques et expérimentales utilisées en flottation.....	32
II.5.1-Détermination qualitative de l'adsorption de différents collecteurs utilisés en flottation.....	33
II.5.2-Méthodologie expérimentale.....	33
II.5.3-Etude de l'adsorption de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexane sur la surface minérale du quartz.....	34
II.5.3.a-Etude de l'adsorption de 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane sur la surface minérale du quartz.....	35
II.5.3.b-Etude de l'adsorption de 1-(méthyle-2-phényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane sur la surface minérale du quartz.....	36
II.5.3.c-Etude de l'adsorption de 1,3,5-tri(4-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane sur la surface minérale du quartz.....	36
II.5.3.d-Etude de l'adsorption du composé-5 sur la surface minérale du quartz.....	37
Chapitre III : Résultats et discussion.	--
III.1-Introduction.....	--
III.2-Synthèse organique de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes.....	39

III.2.1-Synthèse de 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane à partir d'aniline.....	39
III.2.2-Essai de synthèse de 1,3,5-tri(méthyl-2-phényl)-1,3,5-triazacyclohexane à partir d'o-toluidine.....	41
III.2.3-Essai de synthèse de 1-(méthyl-2-phényl)-3,5-biphényl-1,3,5- triazacyclohexane à partir d'un mélange d'aniline et d'o-toluidine.....	42
III.2.4-Synthèse de 1,3,5-tri(4-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane à partir de 4-fluoroaniline.....	43
III.2.5-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'un mélange d'aniline et de 4-fluoroaniline.....	44
III.2.6-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir de 2- Aminophénol.....	46
III.2.7-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'un mélange d'aniline et d'ammoniac.....	46
III.2.8-Synthèse de N, N'. Bis(4-nitroaniline)-diaminométhane.....	47
III.2.9-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'o-chloroaniline ou p-chloroaniline.....	48
II.3-Détermination qualitative de collecteurs cationiques utilisés en flottation.....	50
III.4-Synthèse organique de collecteurs cationiques à base d'amines pour la séparation de quartz.....	50
III.5-Flottation de quartz.....	50
III.6-Etude qualitative de l'adsorption de collecteurs cationiques sur la surface minérale de quartz.....	51
III.6.a-Etude qualitative de l'adsorption de $C_{21}H_{24}N_3^+$ sur la surface minérale de quartz.....	51
III.6.b-Etude qualitative de l'adsorption de $C_{21}H_{26}N_3^+$ sur la surface minérale de quartz.....	52

III.6.c-Etude qualitative de l'adsorption de $C_{21}H_{21}F_3N_3^+$ sur la surface minérale du quartz.....	52
III.6.d-Etude qualitative de l'adsorption du composé-5- sur la surface minérale du quartz.....	53
III.7-Mécanisme de l'adsorption de collecteurs cationiques sur la surface minérale du quartz.....	54

CONCLUSION GENERALE.

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION GENERALE :

Notre étude consiste à la synthèse de nouveaux collecteurs cationiques de type 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes à base d'amines primaires. Ce type de collecteur est un collecteur cationique a été préparé à partir de la réaction de condensation d'arylamines et de la formaline (CH_2O). La réaction de condensation est une réaction qui établie une liaison entre les molécules d'arylamines et les molécules de la formaline avec perte d'eau en faveur de la formation d'une molécule ayant une grande masse moléculaire qui peut contribuer à la flottation du quartz.

La synthèse organique de collecteurs cationiques joue un rôle très important dans la chimie industrielle et trouve une large application, notamment pour la flottation du quartz rentrant dans la composition minéralogique de phosphates. Le quartz influe très fortement sur les installations de procédés d'obtention de l'acide phosphorique, pour cela on a procédé à la synthèse organique de collecteurs cationiques. Selon une étude bibliographique et vu l'importance mondiale des amines primaires à longue chaîne (voir tableau -2) qui sont destinées à la séparation sélective du quartz par flottation, nous avons décidé d'étudier la synthèse organique de collecteurs cationiques à base d'amines. Ces collecteurs agissent sur la surface minérale du quartz pour former une pellicule mince non polaire qui ne réagit pas avec les dipôles de l'eau. La formation de cette couche peut être d'origine purement physique (adsorption) ou chimique par combinaison des ions de réactifs avec les surfaces minérales non saturées.

Dans la première partie de ce travail, nous abordons :

La chimie des amines qui sont souvent des intermédiaires utilisés dans certaines synthèses de chimie fine (produits pharmaceutiques notamment) ;

Les composés 1,3,5-triazacyclohexanes ;

La flottation.

La 2^{ème} partie est consacrée à la synthèse organique de nouveaux collecteurs cationiques :

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_3^+$; $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_3^+$; $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_3^+$; $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_3^+$, à partir de réactions de condensation entre arylamines et l'aldéhyde formique (CH_2O).

La détermination qualitative de l'adsorption des amines sur la surface minérale du quartz a été faite par spectroscopie (IR), pouvant donner une information directe sur la forme d'adsorption moléculaire ou ionique.

Dans la 3^{ème} partie, sera présentée la discussion des résultats, et on terminera par une conclusion générale.

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

1.1-Chimie des composés organiques azotés :

Les amines forment l'une des classes les plus importantes parmi les composés organiques¹. Le doublet libre de l'atome d'azote des amines leur permet de participer à beaucoup de réactions de synthèse². Elles sont très répandues dans la nature sous forme de protéines, d'acides-amino, d'alcaloïde et de vitamines. Un grand nombre de dérivés d'amines complexes ont une activité physiologique telle que la pénicilline³.

Comme dans l'ammoniac, l'atome d'azote est en état hybridé sp^3 et le doublet libre occupe l'une des orbitales. L'angle de $\widehat{H\dot{N}H}$ est de 107° . La molécule est un tétraèdre presque régulier⁴.

1.1.1-Réactivité des amines :

La réactivité des amines se concentre très nettement sur l'azote et son doublet libre, qui est pratiquement le seul site réactionnel⁴.

Dans l'enchaînement -C-N-H, l'azote est plus électronégatif que le carbone et l'hydrogène, de sorte que les deux liaisons C-N et N-H sont polarisées. D'autre part, il porte un doublet libre⁶. La disponibilité du doublet libre est beaucoup plus grande et les amines sont beaucoup plus basiques que les alcools⁴. Elles sont aussi plus nucléophiles et réagissent facilement avec les composés comportant un carbone déficitaire électrophile, il en résulte une substitution si ce carbone est saturé (dérivés halogénés, alkylation des amines) ou une addition s'il est insaturé (aldéhydes, cétones et dérivés des acides)⁵.

La rupture des liaisons C-N et N-H est beaucoup plus difficile que celle des liaisons C-O et O-H. Celle de la liaison C-N ne s'observe pratiquement pas, même après protonation de l'azote, et celle de la liaison N-H est très difficile. Les amines sont donc beaucoup moins acides que les alcools.

Dans les mêmes conditions, les trois classes des amines donnent souvent des produits différents, et certaines réactions n'appartiennent qu'à l'une des trois classes⁶.

La présence ou l'absence d'hydrogène sur l'azote est fréquemment à l'origine de ces différences⁴.

Attaque par les acides et les électrophiles (facile).



Attaque par les bases (difficile).

I.1.2-Propriétés physiques :

Les propriétés physiques des amines sont liées à la présence de liaisons hydrogènes. Les amines tertiaires qui n'ont pas d'hydrogène mobile, sont plus volatiles que les secondaires et les primaires malgré l'alourdissement de leurs molécules (tableau-1)⁴.

Les amines primaires et secondaires présentent des liaisons hydrogènes moins fortes que les alcools correspondants, en raison de l'électronégativité de l'azote plus faible que celle de l'oxygène (exemple : $P_{cb}(C_2H_5OH) = 78,3^\circ C$, $P_{cb}(C_2H_5NH_2) = 16,6^\circ C$)⁷.

Les amines contenant moins de six atomes de carbones sont solubles dans l'eau, presque toutes les amines sont solubles dans les acides dilués à cause de la formation de sels d'ammonium soluble. A cause du doublet libre, les amines participent à beaucoup de réactions on les retrouve dans les systèmes biochimiques : aminoacides, protéines et vitamines⁴.

Tableau-1 : Propriétés physiques de quelques amines aliphatiques et aromatiques

Composé	Formule	$T_f(^\circ C)$	$T_{cb}(^\circ C)$	d_{20°	Pk_b
Méthylamine	CH_3-NH_2	-93	-6,5	0,70	3,37
Diméthylamine	$CH_3-NH-CH_3$	-96	7	0,68	3,22
Triméthylamine	$(CH_3)_2-N-CH_3$	-124	3,5	0,66	4,20
Ethylamine	$CH_3-CH_2-NH_2$	-81	17	0,69	2,27
Diéthylamine	$(C_2H_5)_2-NH$	-39	56	0,71	2,89
Triéthylamine	$(C_2H_5)_3-N$	-115	90	0,73	3,36
n-propylamine	$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$	-83	49	0,72	3,33
Aniline	$C_6H_5-NH_2$	-6	184	1,024	9,3
o-Toluidine	$CH_3-C_6H_4-NH_2$ (1,2)	-15,5	197	1,003	9,5
p-Toluidine	$CH_3-C_6H_4-NH_2$ (1,4)	44	200	/	9,7
4-Fluoroaniline	$F-C_6H_4-NH_2$ (1,4)	73	/	1,157	/
2-aminophénol	$HO-C_6H_4-NH_2$ (1,2)	168	/	/	/

I.1.3-Propriétés chimiques :

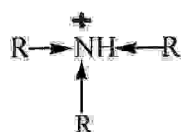
a- Caractères basiques :

La disponibilité du doublet libre d'azote est plus grande et les amines sont plus basiques que les alcools⁴. L'amine est d'autant plus basique que k_b est élevé (pK_b faible)⁸.

Elles sont ainsi plus nucléophiles et réagissent facilement avec les composés comportant un carbone déficitaire électrophile⁷.

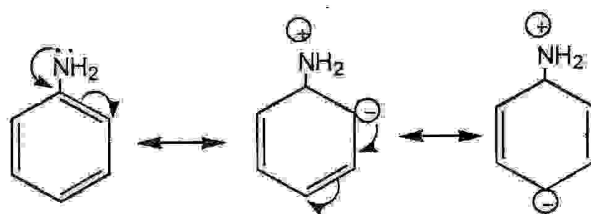
Les amines secondaires sont des meilleurs nucléophiles (bases) que les amines primaires et tertiaires⁴ : $R_2NH > RNH_2 > R_3N > NH_3$.

Ces variations peuvent être s'expliquer par les effets inductifs-repulsifs des groupes R, qui stabilisent l'acide conjugué plus que la base, en comblant partiellement le déficit électronique sur l'azote comme suit :

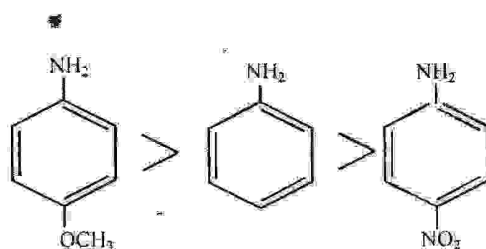


Cette stabilisation est d'autant plus importante que les groupes R soient plus nombreux.

La basicité des amines aliphatiques est plus forte que celles des amines aromatiques car le doublet est délocalisé dans ce dernier cas, donc densité électronique plus faible à l'azote⁹ :



La basicité des composés à base d'aniline croit de la façon suivante⁶ :



b- Caractères acides :

L'acidité des amines primaires est augmentée par la présence des groupes attracteurs (par effet inductif ou mésomère). Ainsi l'aniline est plus acide que les amines aliphatiques¹⁰.

L'acidité des amines est plus faible que celles des alcools,

(ex : $pK_a(\text{ROH}) = 18$, $pK_a(\text{RNH}_2) = 30$).

La labilité de l'hydrogène lié à l'azote d'une amine primaire ou secondaire est très faible ($pka = 30$).

Elles ne réagissent qu'avec les composés organométalliques et les métaux très électropositif :

**c- Caractères nucléophiles :**

On observe ce caractère dans les réactions de N-Alkylation¹¹ (a) et N-Acylation¹², ainsi que dans la réaction de N-Sulfonation¹³ (b) respectivement (schéma-1).

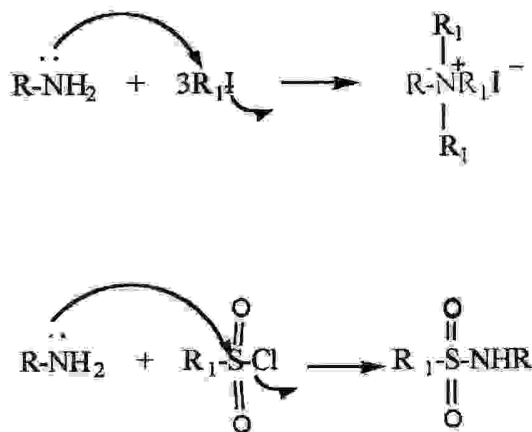


Schéma -1 : a- N-Alkylation

b- N-Sulfonation

d- Réaction avec l'acide nitreux (HNO₂) :

On obtient des mélanges qui peuvent contenir des alcools et des oléfines.

Les amines primaires aromatiques réagissent avec l'acide nitreux en donnant des sels de diazonium, composés importants qui peuvent subir de nombreuses réactions¹⁴ (schéma-2).

L'acide nitreux permet, en principe, de différencier les classes d'amines.

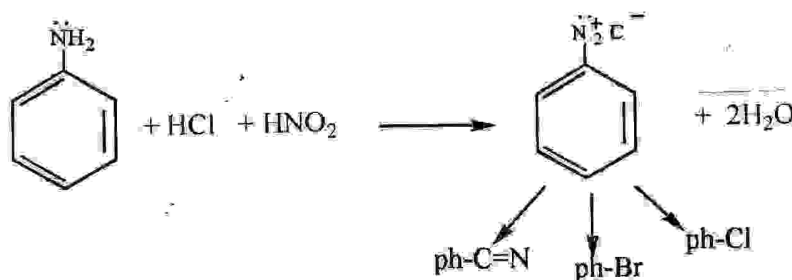


Schéma-2 : Réaction d'aniline avec l'acide nitreux

e-Oxydation :

Les amines aromatiques sont facilement oxydables. On obtient des quinones dans un premier temps, mais l'oxydation va facilement au-delà et on obtient des produits et des mélanges très complexes. Alors que l'oxydation des amines secondaires est de la façon suivante¹⁵ :

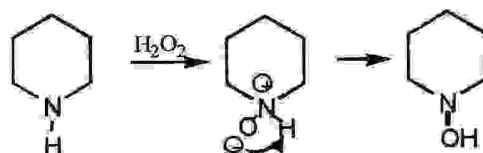


Schéma-3 : Oxydation de pipéridine

1.1.4-Utilisation des amines :

Les amines constituent l'une des classes les plus importantes parmi les composés organiques. Le doublet libre de l'azote des amines leur permet de participer à beaucoup de réactions³. Les amines jouent un rôle tout à fait capital dans les systèmes biochimiques ; elles sont très répandues dans la nature sous forme d'aminoacides, des protéines, d'alcaloïdes et de vitamines⁹. Un grand nombre de dérivés d'amines complexes ont une grande activité biologique et physiologique tel que la pénicilline¹.

On utilise les amines pour fabriquer plusieurs produits industriels et pharmaceutiques comme les sulfamides et des anesthésiques⁴.

On utilise les amines pour fabriquer plusieurs produits industriels et pharmaceutiques comme les sulfamides et des anesthésiques⁴.

Elles sont souvent des intermédiaires utilisées dans certaines synthèses de chimie fine notamment produit pharmaceutique¹. Elles sont aussi utilisées comme des intermédiaires dans certaines réactions de synthèse organique¹⁰.

Les amines cycliques ont une grande importance en biologie et dans l'industrie pharmaceutique. L'utilité industrielle des amines résulte surtout de leur aptitude à former des amides avec des acides carboxyliques (ex : Nylon 6/6)^{16, 17}.

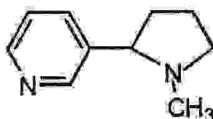
Elles sont aussi utilisées comme agents de transfert de phase (catalyseur par transfert de phase), et réactifs de résolution racémique⁹.

Egalement les amines peuvent être utilisées en qualité de collecteurs dans les procédés d'enrichissement et de concentration des minerais par flottation.

L.2- Composés hétérocycliques azotés saturés :

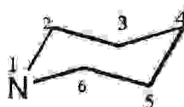
Les composés hétérocycliques azotés sont de première importance pour les chimistes travaillant dans l'industrie chimique¹⁰. Ils sont plus stables, comme pour les cycles carbonés, ceux qui comportent cinq à six atomes¹⁸.

Les structures hétérocycliques, principalement azotés se retrouvent dans de nombreux composés naturels d'origines végétales appelés alcaloïdes tel que le nicotine⁵ :



Enfin de nombreux composés biologiquement actifs (antibiotiques), possédant également des éléments structuraux hétérocycliques (exemple : pénicilline)¹⁹.

Les hétérocycles à six chaînons contenant un azote ressemblent tous à la conformation en chaise du cyclohexane, mais sont modifiées de manière à s'adapter aux longueurs de liaison (0,147 nm) et aux angles des liaisons caractéristiques de l'hétéroatome. Les liaisons plus courtes impliquent une interaction répulsive plus forte avec les hydrogènes axiaux du C-4 et du C-6 (exemple : pipéridine)²⁰.



Une caractéristique importante des hétérocycles est la réduction des répulsions stériques subies par les substituants axiaux, qui résultent du remplacement d'un groupe méthylène du cyclohexane par l'azote¹⁰.

De nombreuses méthodes de synthèse classiques d'hétérocycles tournent autour de la réaction de condensation sous ses différents aspects.

Les hétérocycles à cinq ou six chaînons peuvent être construits à partir de combinaisons variables de petites molécules acycliques par assortiment complémentaire de fonctionnalités nucléophiles et électrophiles²¹ (schéma-4).

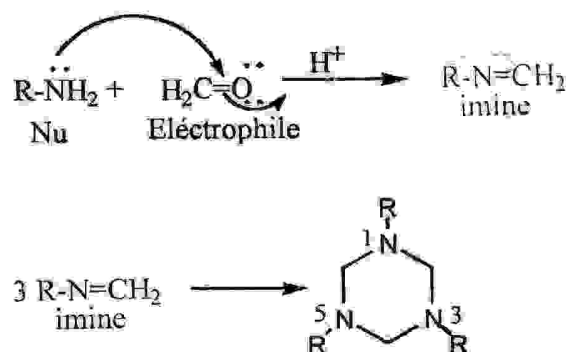


Schéma-4 : Exemple de la synthèse d'un hétérocycle à six chaînons à partir d'une amine primaire

1.2.1- Composés azacyclohexanes :

le pipéridine **3** est un composé azacyclohexane, préparé soit par la cyclisation radicalaire de 1, 6- aminoalcènes²² **1** ou par l'hydrogénation de pyridine³ **2** (schéma-5).

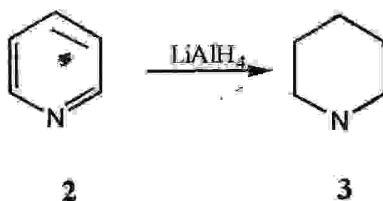


Schéma-5 : Préparation de pipéridine

1.2.2-Composés diazacyclohexanes :**a- les composés 1,2-diazacyclohexanes (hexahydropyridazine) :**

Les composés 1,2-diazacyclohexanes **6** peuvent être préparés par la réaction de Diels-Alder de diéthyle azidodicarboxylate **5** par diènes **4** conjugués ou substitués, suivie par hydrogénation²³ (schéma-6).

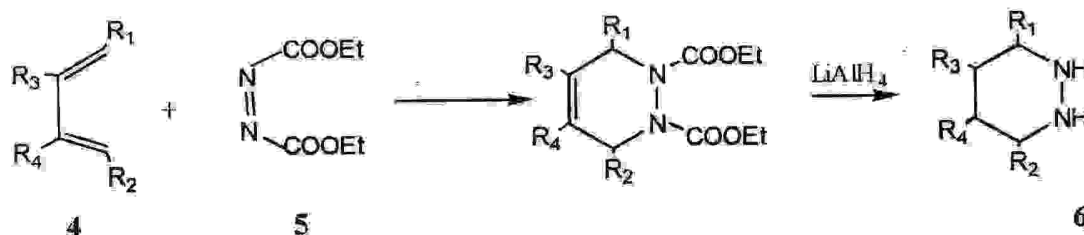


Schéma-6 : Préparation des composés de type 1,2-diazacyclohexanes

b- Composés 1,3-diazacyclohexanes (hexahydropyrimidine) :

Les composés 1,3-diazacyclohexanes **10** peuvent être synthétisés par la réaction de substitution de triméthylènediamines **7** avec la formaldéhyde²⁴ **8** ou avec le dibromométhane²⁵ **9** (schéma-7)

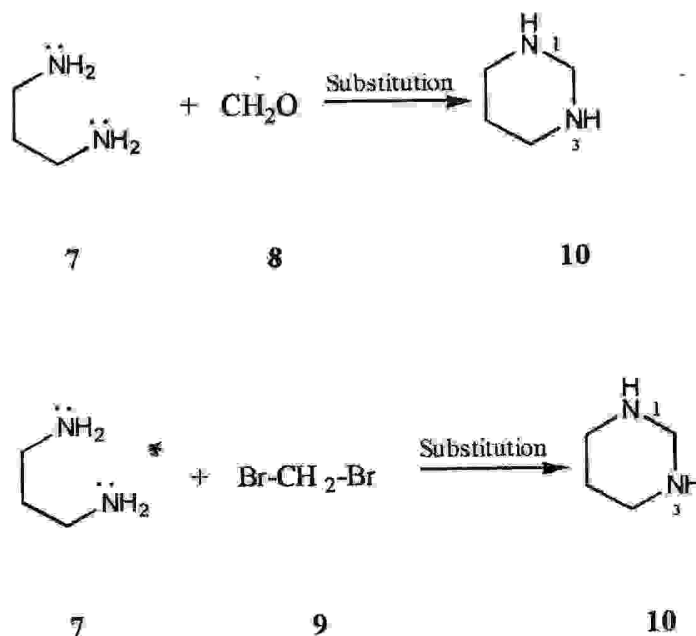


Schéma-7: Préparation des composés de type 1,3-diazacyclohexanes

c- Composés 1,4-diazacyclohexanes :

Le pipérazine **12** a été préparé par la cyclodéshydratation catalytique²⁶ selon Nickel de N-(2-hydroxyéthyl) éthanediamine **11** (schéma-8).

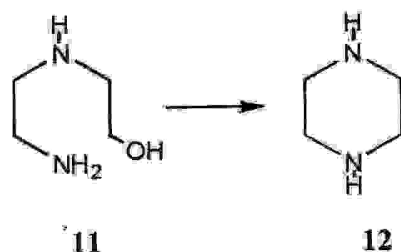


Schéma-8 : Préparation des composés de type 1,4-diazacyclohexanes

Un autre exemple de pipérazine substitué (1-t-Butyl-4-méthylepipérazine) **14** a été préparé par la réaction de condensation de méthyle amine avec le t-Butyl.bis(2-chloroéthyle) amine **13** (schéma-9).

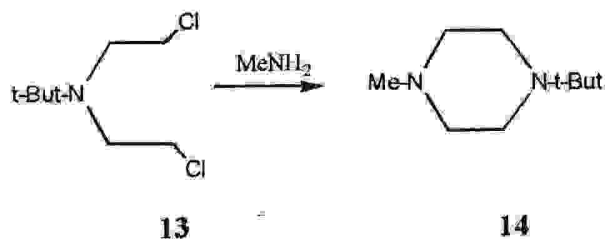


Schéma-9 : Préparation de pipérazine substitué

1.2.3-Composés 1,3,5-triazacyclohexanes :

Les amines primaires, secondaires, et tertiaires peuvent s'additionner aux aldéhydes, en donnant différents produits. Les amines primaires donnent des imines assez stables pour les isoler. Cependant, dans certain cas, et plus particulièrement avec les groupes simples (R), ils se décomposent rapidement ou polymérisent à moins qu'il y ait un groupe aryle au moins lié à l'atome d'azote ou de carbone. Lorsqu'il y a un groupe aryle, les composés imines sont entièrement stables **15**. Ils sont d'ordinaire appelés bases de Schiff, et cette réaction est la meilleure méthode pour les préparer. Elle est directe et peut s'effectuer dans un milieu moins acide pour éviter la protonation d'amine utilisée en donnant des imines²⁷ avec de rendements élevés.

L'hémiaminale formé perd une molécule d'eau pour donner la base stable de Schiff 16 (schéma-10).

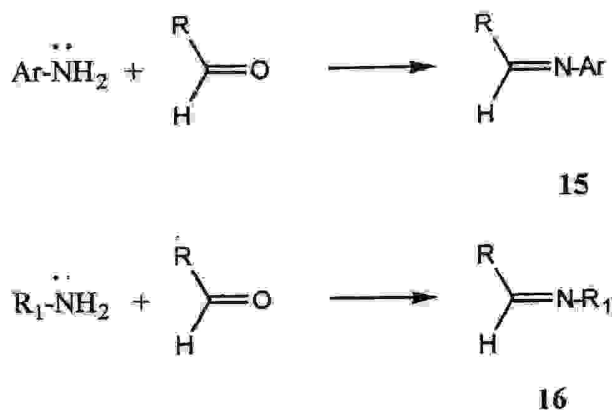


Schéma-10 : Préparation d'imine

La réaction d'addition de l'ammoniac aux aldéhydes donnent des imines très instables et n'existent que comme réactifs intermédiaires. Ainsi, l'acétaldimine formé 17 se trimérise rapidement pour donner le 2,4,6-triméthyle-1,3,5-triazacyclohexane 18 (schéma-11) tandis que la formaldimine 19 n'a jamais été isolé, il est stable en solution pendant plusieurs heures à une température de -95°C , car elle se décompose rapidement à une température de -80°C ²⁸.

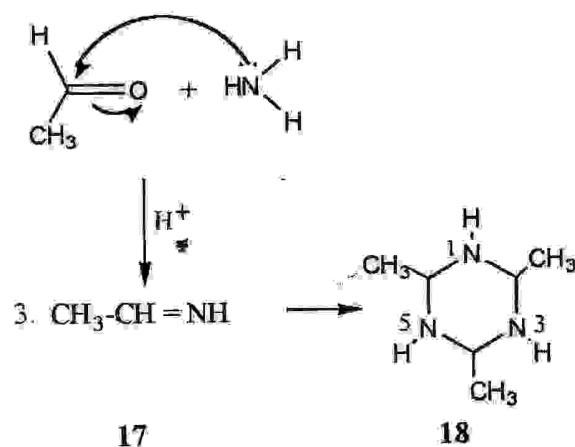


Schéma-11: Préparation de 2,4,6-triméthyle-1,3,5-triazacyclohexane

La méthanimine **19** se condense rapidement sur elle même avec perte d'ammoniac pour fournir un composé inhabituel, l'hexaméthylénetétramine³ **20** (schéma-12).

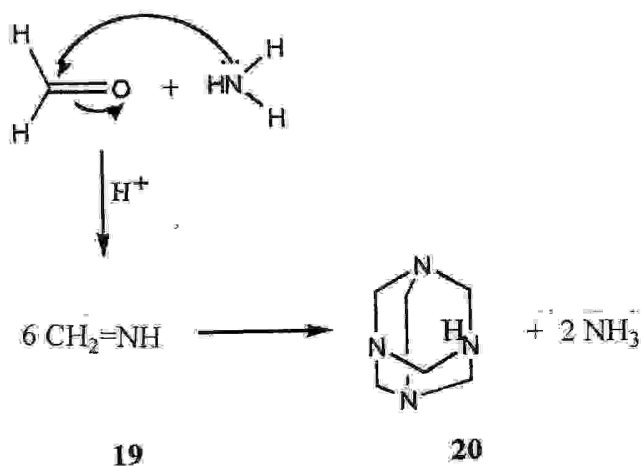


Schéma-12 : Préparation d'hexaméthylénetétramine

le dérivé le plus connu de 1,3,5-triazacyclohexanes est le 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane qui a été préparé de façon indirecte par Tollens²⁹ et Parterno³⁰ par la réaction de condensation d'aniline avec la formaldéhyde. Alors que ce produit **22** a été synthétisé directement soit par le chauffage d'aniline **21** avec le hexaméthylénetétramine **20** (schéma-13), ou par traitement de sel quaternaire de hexaméthylénetétramine avec l'iodure de benzyl dans un milieu alcalin chaud²⁶.

Lors de la réaction de condensation d'arylamine avec le formaldéhyde, il a été possible d'isoler l'imine de structure $\text{ArN}=\text{CH}_2$ ²⁶, ainsi que le dimère de structure $\text{ArHN}-\text{CH}_2-\text{NHAr}$ ²⁶.

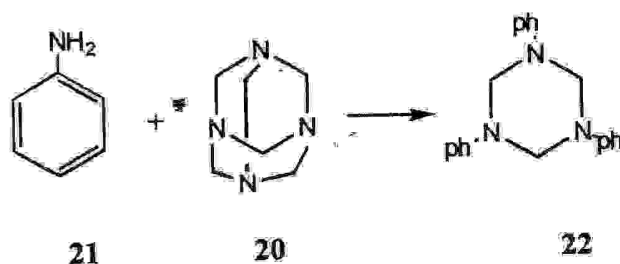
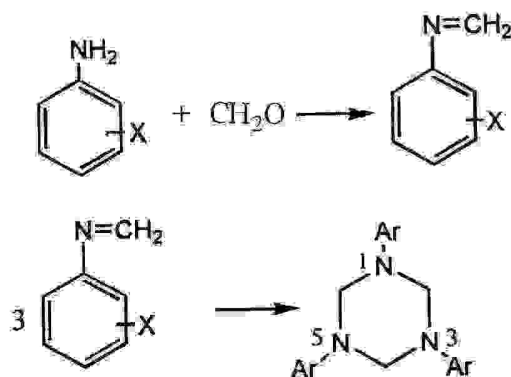
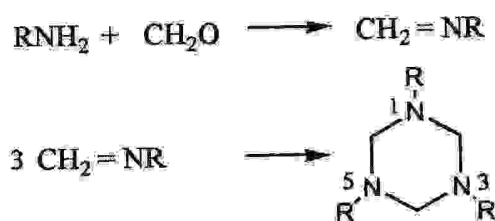


Schéma-13 : Préparation de 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane

Les composés 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes sont préparés par la réaction de condensation des quantités équimolaires d'une amine primaire aromatique ou aliphatique et de formaldéhyde aqueux dans des conditions opératoires bien déterminées³², quelques fois en présence d'ion hydroxyde, formellement donner l'imine qui se trimérise rapidement²⁶ (schéma-14).



Ar : -ph, -ph-CH₃, -ph-F, -ph-OH... etc.



R : groupe alkyl

Schéma-14 : Préparation des composés de type 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes

La synthèse des composés de type 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes procède en deux étapes (schéma-15) :

1- Attaque nucléophile sur le formaldéhyde selon la réaction de Mannick, suivi de la fragmentation d'une molécule d'eau, produit des imines³¹.

2- Trimérisation d'imines formés.

1.2.4-Utilisation des composés 1,3,5-triazacyclohexanes :

Les composés 1,3,5-triazacyclohexanes sont largement utilisés comme²⁶, anticorrosifs, biocides (antiviral, bactéricides, fongicides, herbicides), colorants, conducteurs organiques, complexants³³ avec plusieurs métaux de transition: le cuivre ; chrome ; molybdène...., constituants de teinture, auxiliaires de polymères, dans la fabrication de cuir, et bien sur, comme produits pharmacologiquement actifs¹⁰.

La chimie de coordination des triazacyclohexanes avec les métaux de transition a été développée depuis plusieurs années en citant les complexes de chromium comme catalyseurs dans la polymérisation et la trimérisation d'oléfines^{32,33}.

La proximité de trois atomes donneurs d'azote dans les composés triazacyclohexanes fait assurer la formation d'angle aiguë de 60° entre N-métal-N dans la coordination faciale, et l'angle formé entre métal-N-R est plus large de type 130°³⁴.

Les complexes triazacyclohexanes sont des bons systèmes de nombreux enzymes biologiques de cuivre qui sont entraînés dans l'activation d'oxygène³⁵, le composé 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexane **23** peut former un complexe³⁶ **24** (schéma-15) avec le $\text{Cr}(\text{CO})_6$ comme suit :

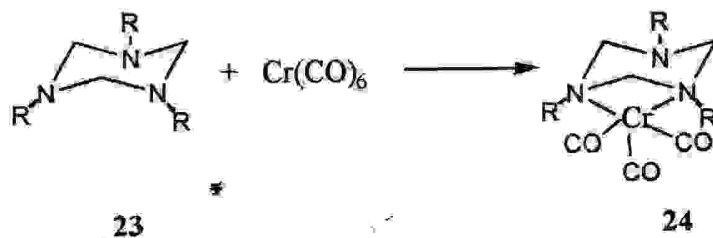


Schéma-15: Formation des complexes à base des triazacyclohexanes

Les composés 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes peuvent être utilisés dans la flottation pour la séparation du quartz de minerai de phosphate qui est objet de notre étude³⁷.

I.3-Généralités sur la flottation :

La flottation est une méthode de séparation de solide qui utilise des différences de propriétés des interfaces entre les solides³⁸, une solution aqueuse et un gaz (habituellement l'air). Particulièrement son importance majeure est illustrée dans l'industrie minière où elle contribue au développement de la production de matières premières à partir de ressources minières à faible teneur.

I.3.1-Principe de flottation :

La flottation ne consiste pas à altérer la nature chimique des minéraux mais à modifier leur surface. Elle est possible, en utilisant des conditions chimiques et physiques appropriées³⁹, de maintenir dans la pulpe (mélange d'eau et de minerai à traiter) un climat dans lequel un minéral particulier adsorbe un réactif spécifique tandis que les autres minéraux restent indifférents.

Le réactif adsorbé entraîne la formation d'une couche superficielle mince, aérophile sur la surface du minéral. Si cette surface est suffisante, le minéral adhère aux bulles d'air et flotte sous l'action de la poussée d'Archimède résultante, et se forme ainsi une écume dynamiquement stable, à la partie supérieure de la cellule de flottation, dans laquelle vont se rassembler les particules qui flottent. L'écume enrichie en phase solide à séparer peut être enlevée de la cellule afin de former le concentré de flottation⁴⁰.

Le phénomène d'adsorption d'un collecteur sur une surface minérale dépend de plusieurs facteurs³⁹ :

1. La structure et la nature des réactifs utilisés dans les cellules de flottation.
2. La nature de la surface minérale du solide à étudier - centres actifs d'adsorption.

La quantité du collecteur adsorbé sur la surface minérale dépend de la structure chimique et la concentration de la molécule adsorbée, ainsi que la température où l'élévation de la température réduit le phénomène d'adsorption.

La flottation peut être décomposée en un certain nombre d'opérations élémentaires :

- Adsorption des surfactants à l'interface⁴¹, solide - liquide aqueuse afin de conférer une hydrophobicité suffisante à l'interface ;
- Contact entre les particules solides et les bulles d'air ;
- Transfert de l'agglomérat solide-bulle dans l'écume.

Tableau -2 : Caractéristiques des amines et leurs utilisations dans la pratique mondiale

Collecteurs	Etat dans les conditions Normales consommation moyenne (g/t) mode de dosage	Domaine d'utilisation	Observations
Amines aliphatiques primaires et leurs sels, solubles dans l'eau ou le pétrole (4-méthylamylamine ; 3-éthyl butylamine).	Liquide 400-700 1-10% de solution dans l'eau	flottation des minéraux oxydés (calcite, quartz, baryte)	Produit en Allemagne sous forme d'émulsions concentrées ayant une bonne dispersion
Tension- actif RNH ₂ , HCl R - radical hydrocarboné : C ₁₄ -C ₅₁ .	liquide densité 0,9 - 1 50- 250 1 à 2% de solution avec HCl	Collection de quartz en Flottation de minerais de fer et de phosphate	Produit en ex U.R.S.S
Amines à base d'acide carbonique (amines aliphatiques RNH ₂) où R-radical hydrocarboné : C ₇ -C ₉ ; C ₁₀ -C ₁₆ ; C ₁₇ .C ₂₁ .	liquide et solide 50 - 250 0,5 -5% de solution (Ajout de HCl).	Collecteur pour le quartz des minerais de fer et de phosphate, activité de l'ordre 90%	Elaboré en ex U.R.S.S
Amines à base d'acide gras primaires C ₁₂ -C ₁₄ , oxydés par l'oxygène de l'air pendant le chauffage.	liquide 50-150	Flottation cationique des silicates des minerais de phosphate	Produits en U.S.A

Les phénomènes de base de la flottation peuvent ainsi s'interpréter en termes de chimie physique des surfaces mettant en jeu les interfaces :

- solide / liquide.
- liquide / gaz.
- solide / gaz.

I.3.2- Réactifs de flottation :

Parmi les réactifs utilisés en flottation on peut citer⁴² :

les collecteurs ; les déprimants ; les régulateurs de milieu ; les activants ; les moussants.

I.3.2.1-Collecteurs :

Les collecteurs sont des molécules organiques hétéropolaires constituées par au moins une chaîne hydrocarbonée et une tête polaire qui peut comporter un ou plusieurs groupes sous forme de sels facilement ionisables. Ces collecteurs appelés aussi surfactants ont pour fonction de donner l'hydrophobicité préférentielle à la surface des particules minérales⁴³.

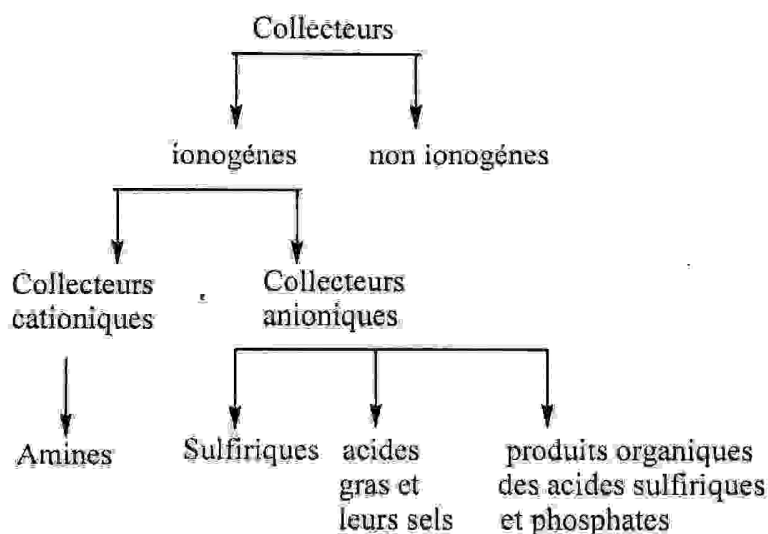
I.3.2.2-Classification des collecteurs :

La classification des collecteurs⁴³ est basée sur leur capacité de s'ioniser dans l'eau et sur la nature chimique de la partie polaire.

1. Les collecteurs ionogènes se dissocient en ions (anioniques et cationiques), on distingue habituellement les collecteurs anioniques tels que les dithiophosphates, ..., qui sont essentiellement utilisés en flottation des minéraux sulfurés, par contre les collecteurs cationiques à base de sels d'ammonium tetrasubstitués et de sels d'amines à longues chaînes, sont employés pour la flottation des minéraux silicatés (voir tableau-2).

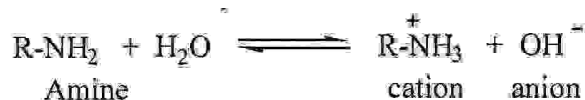
les collecteurs non ionogènes sont des substances organiques ne contenant pas de partie polaire qui peuvent se fixer sous forme moléculaire.

La classification des collecteurs peut être résumée sur le schéma suivant :



· **Figure-1 : Classification des collecteurs.**

Notre travail de recherche est basé sur les collecteurs cationiques qui sont généralement les amines. Lors de la dissociation des amines, le radical rentre dans la structure du cation de la façon suivante :



Généralement les amines se divisent en deux groupes :

Le premier appartient au groupe de réactif contenant le chlore de valence 3(Cl⁺).

Le deuxième appartient au groupe de réactif apolaire (groupe alkyle ou aryle).

1.3.2.3-Etude qualitative de l'adsorption de collecteurs sur la surface de quartz :

L'étude de l'adsorption qualitative de collecteurs sur la surface minérale de quartz est un facteur essentiel pour l'élaboration d'une technologie d'enrichissement et de concentration des minerais de phosphate à gangue siliceuse par flottation⁴⁴.

Les premières recherches sur l'étude de possibilité de diagnostic qualitatif remontent aux années 1952-1967 où Alder⁴⁵ et Keller⁴⁶ ont introduit la spectroscopie infrarouge pour l'étude qualitative des minéraux.

Les surfaces minérales de quartz chargé sont susceptibles d'adsorber les collecteurs ayant la charge de signe opposé sur la partie polaire.

L'hydrophobicité de surface nécessaire à la flottation est obtenue en raison de la nature des collecteurs utilisés et la concentration de ces collecteurs doit rester suffisamment basse pour éviter la formation des micelles en surface.

Au cours de la flottation cationique, la charge de la surface du minéral que l'on désire flotter, et elle seule doit être négative afin d'aboutir à une sélectivité entre les divers minéraux présents dans la pulpe.

Généralement les propriétés de surface des minéraux sont proches et leur séparation est difficile d'où intervient la nécessité d'utilisation de réactifs de flottation afin de modifier les propriétés des surfaces des particules surtout l'hydrophobicité.

En flottation cationique, on se propose d'utiliser les composés 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes pour l'élimination du quartz se trouvant dans le minerai de phosphate.

I.3.3- Mouillabilité de surface :

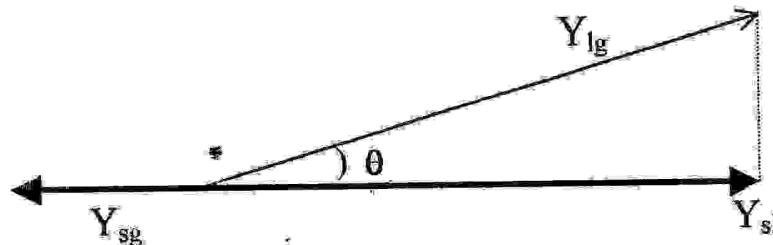
La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étend sur une surface solide³⁹. On caractérise la mouillabilité par l'angle de contact selon le modèle de Young.

Equation de Young - Laplace :

La tension superficielle provoque une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une surface courbée. On appelle tension superficielle⁴⁷ la force par unité de longueur qui correspond à l'énergie de surface d'un corps solide ou liquide ($J/m^2=N/m$).

Selon le modèle de Young, d'où :

$$\cos(\theta) = \frac{Y_{sg} - Y_{sl}}{Y_{lg}}$$



Y_{sg} : tension superficielle entre solide / gaz.

Y_{sl} : tension superficielle entre liquide / solide.

Y_{lg} : tension superficielle entre liquide / gaz.

$\cos \theta = K_w$: coefficient de mouillabilité.

Quand $\theta < 90^\circ$, il y a un contact d'un liquide avec une surface mouillante.

Quand $\theta > 90^\circ$, on obtient une surface non mouillable. Les phénomènes qui ont lieu lorsqu'une bulle d'air s'approche d'une surface hydrophobe ou hydrophile, ont été étudiés par de nombreux chercheurs⁴⁸.

Au voisinage et au contact d'un solide hydrophobe, l'épaisseur du film peut diminuer jusqu'à des épaisseurs aussi faibles que 0,1 micron dans l'eau pure, sans qu'il y ait rupture, pour les surfaces qui ont un angle de contact strictement nul. Le film de contact est plus susceptible de résister à la compression d'une bulle d'air.

Par contre lorsque la surface est hydrophile, après amincissement du film par des phénomènes hydrodynamiques on observe une rupture de la couche d'eau qui devient instable, ce phénomène est plus au moins rapide suivant la valeur de l'angle de contact. Dans les conditions industrielles, les temps de contact entre les bulles d'air et les solides sont relativement brefs pour les régimes turbulents, dans les cellules de flottation,

(de l'ordre de 1/1000 secondes), ce qui suppose un minimum à la valeur de l'angle de contact nécessaire pour conserver une cinétique favorable de flottation, on considère habituellement qu'un angle de contact de 30° et 40° est suffisant⁴⁹.

En examinant le tableau-3 illustrant la variation de l'angle de contact (θ) en fonction du diamètre de la surface de contact, on constate que l'angle de contact(θ) diminue considérablement avec la diminution du diamètre de la surface de contact de la bulle d'air⁵⁰.

Tableau -3 : Variation de l'angle de contact (θ) en fonction du diamètre de minéral

(θ)	15°	9°	4°
R(mm)	0.45	0.30	0.15

Le rayon (R) de la bulle joue un rôle très important dans la limitation de l'angle de contact (θ). Plus le rayon de la bulle (R) est grand, plus la valeur de l'angle de contact (θ) est plus petite ce qui entraîne une mauvaise fixation de la particule minérale sur la bulle d'air. (figure-2)

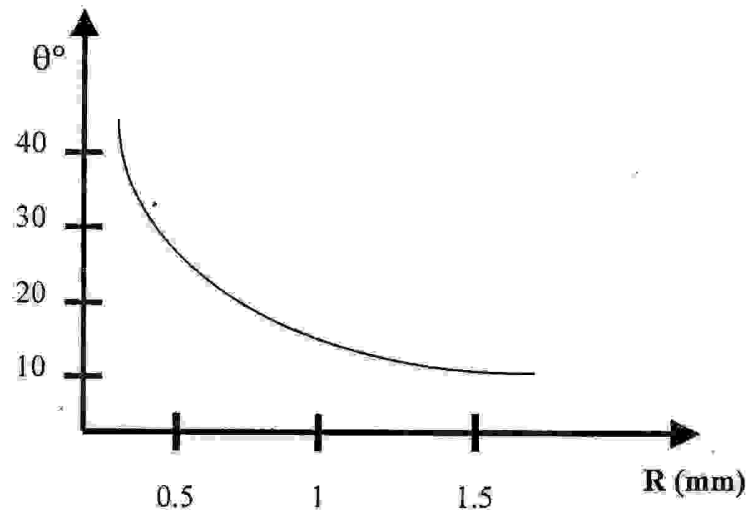


Figure-2 : Variation de la valeur de l'angle de contact en fonction du rayon de la bulle d'air dans les conditions d'équilibre.

1.3.4-Influence de la concentration en ions hydrogènes dans l'eau :

Le pH de la pulpe est un des facteurs les plus importants agissant sur la flottation, c'est la concentration en ions hydrogène dans la pulpe. Les acides réduisent en effet considérablement la tension superficielle de l'eau et précipitent les particules minérales par floculation. La concentration en ions hydrogène contrôle l'inhibition des corps colloïdaux vrais. On constate qu'en général les circuits alcalins donnent de meilleurs résultats en flottation. Pour chaque réactif il existe un pH optimum, par contre le film protecteur abandonne la surface du solide qui se mouille⁴⁰.

Les ions OH^- et H^+ peuvent en effet, changer considérablement la solubilité soit des réactifs, soit des composés formés à la surface des minéraux.

Certains produits chimiques dispersent ou floculent les minéraux et leurs gangues suivant la concentration en ions H^+ et OH^- .

En ajoutant dans l'eau une substance ionisable, on fait augmenter les ions H^+ , et le nombre des ions OH^- décroît systématiquement.

1.4-Caractérisations des amines en flottation :

Les amines sont généralement des collecteurs cationiques⁴⁸, elles sont utilisées en flottation sélective du quartz de minerai de phosphate, qui est notre sujet de recherche. Les principaux constituants du minerai de phosphate sont : le phosphate, la dolomite, la calcite et le quartz.

Le phosphate est le minéral utile qui est conditionné par la teneur en P_2O_5 , la teneur en dolomite et la teneur en quartz.

La teneur en quartz dans le concentré de phosphate ne doit pas dépasser 2 %, c'est la teneur optimale pour l'obtention de l'acide phosphorique. Le tableau-2 rassemble les caractéristiques des amines et leurs différents domaines d'utilisation au niveau mondial.

1.5-Caractérisations des minéraux utilisés en flottation :

La caractérisation des minéraux utilisés est un facteur essentiel pour l'évolution des recherches dans le domaine d'enrichissement et de concentration des minéraux par un procédé physico-chimique⁵¹, qui est la flottation, le minéral étudié est le quartz.

1.5.1-Propriétés du quartz étudié:

Une variété industrielle de quartz noble, dont la cristallisation doit être sans défaut, est le quartz piézo-électrique. Il est utilisé pour la construction d'oscillateurs, de filtres électriques, de résonateurs téléphoniques. C'est une matière stratégique, jusqu'au jour où la cristallisation artificielle du quartz de qualité requise sera complètement mise au point. Actuellement, la principale production vient de Brésil⁵².

Le quartz est une forme cristalline de la silice (SiO_2). A l'état naturel il a la forme d'un prisme hexagonal terminé par deux pyramides complexes.

L'enthalpie de formation de la silice est voisine de 900 kJ /mol. Sa dureté lui permet d'avoir des fréquences de vibrations élevées, ce qui est très favorable pour la précision.

Le quartz existe sous un grand nombre de variétés amorphes dont certaines à l'état vitreux.

Le quartz se distingue par ses propriétés physiques très intéressantes⁵³ :

- Faible coefficient dilatation ;
- transparence aux rayons ultra- violets et visibles ;
- inertie chimique ;
- faible fusibilité ;
- siège de la piézoélectricité.

Ces qualités en font une matière de base et de choix pour la fabrication de nombreux instruments scientifiques .

L'effet piézo-électrique est l'une des principales propriétés du quartz

1.5.1.a-Caractères généraux⁵⁴ :

Couleur : habituellement incolore à blanc laiteux, mais se rencontre aussi avec d'autres couleurs.

Eclat : vitreux chez le quartz hyalin, dans les autres variétés dans la cassure, éclat gras.

Clivage: absent.

Cassure: conchoïdale.

Inclusion: oxydes de fer, micas, tourmaline.

Dans les sédiments : généralement en fragments irréguliers plus ou moins anguleux ou en grains arrondis, cristaux et fragments de cristaux moins fréquents.

1.5.1.b-Caractères chimiques :

L'eau est réduite comme suit : $\text{Si} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$

De même la magnésie : $2\text{MgO} + \text{Si} \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Mg}$

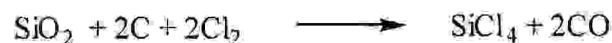
L'énergie de la liaison Si-O est considérable - 108Kcal / mol, à comparer à celle de

C-O - 86 kcal / mol, la silice est donc particulièrement stable vis-à-vis des acides sauf l'acide fluorhydrique du tétrafluorosilicique (SiF_4) ou de l'acide hexafluorosilicique (H_2SiF_6).

La silice est pratiquement instable dans l'eau pure. Par contre, les alcalins même les carbonates alcalis dissolvent la silice sans rupture des liaisons Si-O en formant des silicates, sel de l'acide silicique dont la silice constitue l'anhydride⁴⁰.



Les halogènes sauf le fluor, n'attaquent la silice qu'à haute température et en présence de carbonates par réduction de la silice suivie d'une réaction d'halogénéation.



Au-dessus de 1000°C, l'hydrogène réduit partiellement la silice en Si-O, par refroidissement et donne un mélange Si et Si O₂.



1.5.1.c-Propriétés physiques :

Tableau-4 : Caractères physiques de différents genres du quartz ^{40,50}.

Minéral	Température °C	Densité (g/cm ³)	Dureté	Clivage	Fluorescence aux ultraviolets
α- quartz	25	2,648	7	absent	non-observée
β- quartz	575	2,533	7	absent	non-observée
α- Tridimite	Ambiante	2,265	/	absent	non-observée
β-Tridimite	405	2,192	/	absent	non-observée
α-Cristobalite	25	2,334	/	absent	non-observée
β-Cristobalite	405	2,194	/	absent	non-observée

1.5.1.d-Caractères optiques⁵⁵ :

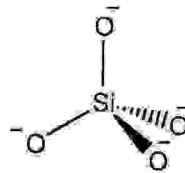
- . **Lumière naturelle (L N)** : généralement incolore ; contient assez fréquent des inclusions liquides, gazeux, et d'autres minéraux.
- . **Lumière polarisée (L P)** : extinction droite, allongement positif.
- . **Lumière convergente (L C)** : les figures sont presque toujours excentrées.

1.5.1.e-Caractères cristallographiques :

Le quartz est un élément très répandu dans la nature, existe sous plusieurs variétés cristallines et présentes un étonnant contraste avec son homologue carboné (CO₂)⁵³.

En réalité le quartz est un polymère (SiO₂)_n constitué par un réseau tridimensionnel dans lequel chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène disposés selon les directions des hauteurs d'un tétraèdre régulier⁵².

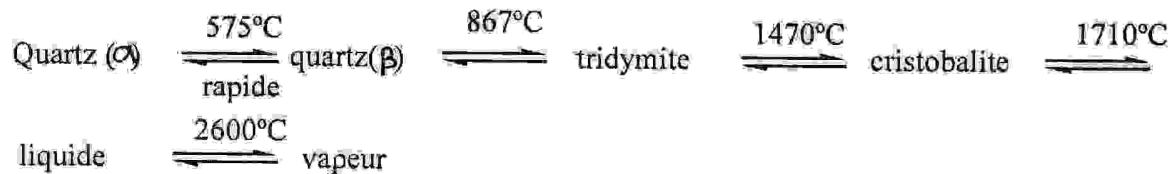
Chaque atome d'oxygène est commun à deux de silicium, l'élément structural est donc :



L'ion SiO_4^-

A une température ordinaire, la forme stable de quartz est cristallisée en rhomboèdres, possédant un pouvoir rotatoire ; et elle est douée de piézo-électrique ; c'est le quartz α dans lequel les atomes de silicium sont disposés sur une hélice dont le sens impose le pouvoir rotatoire droit ou gauche.

La transformation de toutes les formes de quartz se résument sur le diagramme suivant:



Ces transformations s'accompagnent de variations des coefficients de dilatations⁴⁴. Les vitesses de ces transformations sont très différentes de l'une à l'autre.

1.5.2- Flottation du quartz :

D'après une recherche bibliographique, le quartz flotte bien en milieu neutre ou faiblement basique $\text{pH} = 7 - 8,5$ ³⁷.

Les mesures du potentiel électrocinétique de la surface minérale du quartz ont montré que ce dernier possède une charge négative en milieu neutre ou faiblement basique pouvant atteindre moins 18mV en présence de la chaux en qualité de régulateur de milieu⁴⁶ :



Les essais de flottation sur une fraction monominérale pure de quartz, dans l'eau distillée et pH créé par l'acide phosphorique et la chaux, ont montré que le quartz possède une activité de flottation nettement apparente en $\text{pH} = 7 - 8,5$ par comparaison avec celle du phosphate.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

II.1-Introduction :

Cette partie est consacrée à la synthèse organique de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes par la réaction de condensation d'une amine primaire avec le formaldéhyde (CH_2O). Les produits obtenus sont caractérisés par des méthodes d'analyses spectroscopiques (IR) et quelques propriétés physiques (point de fusion), suivie d'une étude de phénomène d'adsorption de nouveaux collecteurs cationiques : $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_3^+$; $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_3^+$; $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_3^+$; $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3^+$; ... , sur la surface du quartz dans des conditions bien déterminées tels que la concentration de collecteur cationique, le temps de réaction et le pH). Le phénomène d'adsorption a été illustré par l'analyse spectroscopique infrarouge.

II.2-Méthodes d'analyses :

II.2.1-Spectroscopie infrarouge⁵⁶ :

On a procédé à l'établissement de spectre infrarouge de produits synthétisés dans l'intervalle $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ d'un spectromètre type **BECKMAN ACCULAB T.M. 9**, dans l'intervalle $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ d'un spectromètre type **FT/IR-460Plus (JASCO)** et dans l'intervalle $5000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ d'un spectromètre type **FT/IR 8300**.

II.2.3-Propriétés physique :

Point de fusion :

La mesure du point de fusion d'un solide, qui est l'une des constantes physiques d'un corps pur, a nécessité l'utilisation d'un appareil type **BUCHI 510**, $T(0,300^\circ\text{C})$. La technique consiste à introduire quelques micro-grammes du solide obtenu dans un tube capillaire que l'on fixe dans l'appareil muni d'un thermomètre, et immerger-le tout dans un bain d'huile de glycérine, la température de chauffage est réglée par l'appareil, on observe attentivement la température de bain sur le thermomètre⁵⁷.

II.3-Procédés de synthèse :

Lorsque l'on entreprend l'analyse d'une substance organique, il faut en premier lieu se préoccuper de sa pureté, car si l'on n'est pas certain de celle-ci il est probable que les recherches expérimentales ne conduiront pas à des résultats fiables.

II.3.1-Filtration :

La filtration est un procédé permettant de séparer une phase continue (liquide ou gazeux) et une phase dispersée (solide ou liquide) initialement mélangés. On peut distinguer deux types de filtration⁵⁸, filtration par gravité et filtration par aspiration (sous vide).

II.3.2-Recristallisation :

Les composés solides obtenus par synthèse organique ou extrait de substances naturelles sont souvent contaminés par de faibles quantités d'impuretés⁵⁹.

La technique habituelle de leur purification est la recristallisation basée sur la différence de solubilité à froid et chaud dans les solvants. La solubilité d'un solide augmente en générale avec la température ; le solide dissout et filtré à chaud puis on le laisse recristalliser dans la solution qui refroidit doucement. On se débarrasse ainsi des impuretés insolubles à chaud et de celle solubles à froid⁶⁰.

II.3.3-Chromatographie :

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinité de substance analysée vis à vis de deux phases, l'une stationnaire.ex : la silice), l'autre mobile (éluant : mélange de solvants de polarité différente)⁶¹. On distingue plusieurs types de chromatographie.

a- Chromatographie sur couche mince (C.C.M) :

Elle est également la technique habituelle employée pour rechercher le meilleur solvant, avant d'entreprendre une séparation par chromatographie sur colonne⁶².

b- Chromatographie sur colonne⁶².

II.4- Synthèse organique de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes à partir d'amine aromatique primaire :

Mode opératoire générale ²⁶ :

Sous une hotte bien ventilée, introduire dans un ballon tricol de 100 ml, muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à décanter et d'un barreau magnétique X ml d'éthanol, puis Y mmol d'une amine primaire (aromatique ou aliphatique) et Z ml de formaline à 37%, on fait couler cette dernière goutte à goutte dans le ballon pour améliorer le contact entre les réactifs. Une fois l'addition terminée (temps : 15 minutes), on laisse l'agitation durant un temps bien déterminé pour permettre à la réaction de s'achever totalement. Après filtration sous vide et séchage on obtient un précipité qui est recristallisé par un solvant convenable afin d'obtenir des cristaux.

II.4.1-Synthèse de 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane :

Expérience 1 : voir mode opératoire générale.

Conditions opératoires :

(5,58g, 60mmol) d'aniline, 20ml d'éthanol à 95% et (9 ml, 120mmol) de la formaline à 37%.

L'agitation durant deux heures et demi et à une température de 20°C. A la fin de cette réaction on obtient 5,1 gr d'un précipité blanc de point de fusion 138-140°C. Le rendement de la réaction est de 91%.

La C.C.M du produit obtenu montre l'existence de deux tâches de différents facteurs de rétention : 0.195 et 0.8536. La séparation de ce produit par la silice 40 comme phase stationnaire et dans un éluant d'éther de pétrole comme phase mobile a permet d'aboutir deux fractions différentes :

Après évaporation du solvant, on obtient 80% du solide sous forme des cristaux blancs de point de fusion entre 138-139° C et la deuxième fraction contient quelques micro-grammes d'un solide jaune.

IR du composé-1 dans l'huile de Nujol, ν_{\max} (cm⁻¹) : 3030 ; 2950 ; 1590 ; 1470 ; 1380 ; 1270 ; 1000 ; 980 ; 780, (voir figure-2).

II.4.2-Essai de synthèse de 1,3,5-tri(méthyl-2-phényl)-1,3,5-triazacyclohexane :

Expérience 2 : voir mode opératoire générale.

Conditions opératoires :

(30mmol, 3,21g) de o-toluidine, 10ml d'éthanol à 95%, (60 mmol, 5ml) de la formaline à 37%.

Après agitation pendant deux heures du temps, on obtient un précipité jaune de point de fusion 50 – 55°C et de rendement 48%. La C.C.M du produit obtenu dans un mélange de solvants (50% de chloroforme et 50% d'éther de pétrole) montre l'existence de quatre tâches de facteurs de rétention : 0.200 ; 0.577 ; 0.688 ; 0.777.

Après la séparation et la purification du produit obtenu par chromatographie sur colonne par la silice 40 et dans un mélange de solvants (l'éthanol 100% ; 100% de pétrole de benzène ; 90% de pétrole de benzène : 10% de chloroforme ; 50% de chloroforme : 50% de pétrole de benzène) comme éluant, la C.C.M montre que la séparation est très difficile.

II.4.3-Essai de Synthèse de 1-(méthyl-2-phényl)-3,5-biphényl -1,3,5-triazacyclohexane :

Expérience 3 :

On a effectué le même mode opératoire générale, en utilisant différentes fractions d'un mélange de réactifs d'aniline et de o-toluidine respectivement (1 : 1 ; 1 :2 ; 2 :1).

1. La fraction (1 : 1) d'aniline et de o-toluidine respectivement donne les résultats suivants :

Après cinq heures d'agitation et à une température de 20°C, on obtient un précipité blanc de point de fusion 130-132°C et de rendement 39%. La C.C.M dans un mélange 50% de pétrole de benzène et 50% de chloroforme montre l'existence d'une seule tâche de facteur de rétention : 0,58. Après recristallisation de ce produit dans le dichlorométhane on obtient des cristaux blancs de point de fusion 130-131°.

IR du composé-2 dans KBr, ν_{\max} (cm⁻¹) : 3030 ; 2935,5 ; 2884,8 ; 2805,3 ; 1796,9 ; 1458,2 ; 1298,6 ; 1199,6 ; 1163,0 ; 1028,0 ; 960,3 et 750,3, (voir figure -3).

2. La fraction (2 : 1) d'aniline et de o-toluidine respectivement donne les résultats suivants :

Après 5 heures d'agitation et à une température de 20°C, on obtient un précipité blanc de point de fusion 156-160°C et de rendement 74%. La C.C.M de ce produit montre l'existence de trois tâches de facteurs de rétention : 0,17 ; 0,46 ; 0,78.

3. La fraction (1 : 2) d'aniline et de o-toluidine respectivement donne les résultats suivants : Après 5 heures d'agitation et à une température de 20°C, on a obtenu une couche jaune huileuse de rendement 56%. La C.C.M montre l'existence de trois tâches de facteurs de rétention : 0,17 ; 0,46 ; 0,78.

La séparation du produit obtenu à partir de La fraction 2 : 1 d'aniline et de o-toluidine respectivement par chromatographie sur colonne par la silice 40 (0,063 – 0,200 mm.) et dans différents systèmes de solvants de polarité différente, a permis d'aboutir les résultats suivants :

A l'aide de dichlorométhane on a pu d'isoler 10% d'un précipité blanc qui contient un seul composé, leur point de fusion est 130 – 131°C (composé-2).

La séparation de 90% du produit restant (contient trois composés) par l'éluant 50% de benzène de pétrole et 50% d'acétate d'éthyle a permis d'obtenir 80% d'un précipité blanc de point de fusion 138– 140°C (composé-1) et 10% d'un autre produit de point de fusion 156– 160°C (composé-3).

IR du composé-3 dans KBr, ν_{\max} (cm⁻¹) : 3030 ; 2950 ; 1590 ; 1470 ; 1380 ; 1270 ; 1000 ; 980 ; 780, (figure-5).

II.4.4-Synthèse de 1,3,5-tri (4-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane :

Expérience 4 : même mode opératoire générale et même montage.

Conditions opératoires :

La température de la réaction est 20°C, temps d'agitation : 3heures.

20ml d'éthanol, (5,56g, 50mmol) de 4-Fluoroaniline et (120 m mol, 10ml) de formaldéhyde.

Le mélange est agité pour quelques minutes afin d'assurer la diffusion des molécules.

La C.C.M du précipite obtenu montre l'existence d'une seule tâche de facteur de rétention 0.809.

Après recristallisation dans le mélange d'éther diéthylique et de chloroforme on a obtenu des cristaux blancs sous formes des aiguilles de rendement de 81% et de point de fusion 158-160°C (Littérature, $p_r = 161-162^\circ\text{C}$)²⁶.

IR du composé-4 dans KBr ; ν_{\max} (cm⁻¹) : 3030 ; 2835 ; 1600 ; 1506,3 ; 1394,4 ; 1363,6 ; 1323,1 ; 1238 ; 1159,1 ; 1105,1 ; 1008,7 ; 829 ; 615,2, (voir figure-7).

II.4.5-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'un mélange d'aniline et de 4-fluoroaniline :

Expérience 5 : même mode opératoire générale et même montage

Conditions opératoires :

Le mélange de 20 ml d'éthanol à 95%, d'aniline (25 mmol, 2,33 g) et de 4-fluoroaniline (25mmol, 2,78) est agitée pour quelques minutes afin d'assurer la diffusion des molécules, puis on ajoute 10ml de la formoline à 35%. L'agitation durant trois heures de temps et la température ambiante (20°C).

Après filtration par aspiration, on a obtenu 2,7g d'un précipité blanc de rendement 53%. La C.C.M dans un mélange de solvants (50% de chloroforme et 50% d'éther de pétrole) montre l'existence d'une seule tâche de facteur de rétention : 0,881.

La recristallisation de ce précipité dans un mélange de solvants (l'éther diéthylique et le chloroforme) a permet d'obtenir des cristaux blancs sous forme lamelle de point de fusion 118-120°C.

IR du composé-5 dans KBr, ν_{\max} (cm⁻¹): 3030 ; 2900 ; 2841 ; 1569.9 ; 1386.7 ; 1226.6 ; 1163.0 ; 1109.0 ; 1035.7 ; 920.0 ; 819.2 ; 688.5, (voir figure-8).

II.4.6-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir de 2-aminophénol :

Expérience-6 : même mode opératoire générale et même montage

Conditions opératoires :

Le mélange de 2-aminophénol (3,28g, 30mmol), 10ml d'éthanol à 95%, est agité pour quelques minutes afin d'assurer la diffusion des molécules, puis on ajoute 5 ml de formaldéhyde à 35%. Le temps de la réaction est deux heures et la température ambiante de 20°C.

Après filtration par aspiration et séchage, on obtient 3g d'un précipité marron de point de fusion 166-168°C et de rendement 91%. La C.C.M dans un mélange de solvants binaires (50% d'éther de pétrole et 50% de chloroforme) montre l'existence d'une seule tâche de facteur de rétention : 0,545.

IR dans KBr, ν_{\max} (cm⁻¹): 3340-3140 ; 3030 ; 2940 ; 2700-2560 ; 1600 ; 1525-1475 ; 1300 ; 1200 ; 751.

II.4.7-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'un mélange d'aniline et d'ammoniac :

Expérience-7 : même mode opératoire générale et même montage de l'expérience-1.

Conditions opératoires :

Le mélange d'aniline (60mmol, 5,58g) et d'ammoniac à 25% (30mmol, 2,04g) est agité pour quelques minutes afin d'assurer la diffusion des molécules, puis on ajoute 10 ml de la formaline. Après une heure d'agitation et à une température de 20°C, on obtient 5g d'une couche huileuse de rendement 65%.

La C.C.M de cette couche dans un mélange de solvants (80% d'éther de pétrole et 20% de chloroforme) montre l'existence de trois tâches de différents facteurs de rétention : 0,262 ; 0,590 ; 0,738.

La séparation du produit obtenu par chromatographie sur colonne n'a donné aucun résultat, pour cette raison on a recours à la séparation par chromatographie sur plaque en verre.

On dissout 1g de la couche huileuse dans un mélange binaire de solvants (50% d'éther de pétrole et 50% de chloroforme). Après développement de la plaque dans l'éluant précédant, cette dernière retirée et séchée, puis exposée aux lumières ultraviolettes montre l'existence de trois fractions. Après filtration par gravité et séchage on a obtenu trois fractions différentes :

La première et la deuxième fraction sont le même composé (voir figure-9).

IR du composé-6 dans le mélange de solvants (50% d'éther de pétrole et 50% de chloroforme) ;

$\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3030, 2950, 2550, 2550, 2800, 1700, 1600, 1470, 1380, 1150, 1050, 850, 780, 700.

3^{ème} fraction, (composé-7) : (voir figure-10).

IR du composé-7 dans le mélange de solvants (50% d'éther de pétrole et 50% de chloroforme) ;

$\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3400, 2960, 1600, 1475, 1350, 1300, 1100, 960, 800, 750, 700.

Après 7 jours de décantation du filtrat obtenu, on a obtenu 1,3g des cristaux blancs de point de fusion 138 –140°C et de rendement 17%. La C.C.M de ces cristaux dans un mélange de solvants (80% d'éther de pétrole et 20% de chloroforme) montre l'existence de deux tâches (même expérience-1).

II.4.8-Synthèse de N,N'- Bis(4-nitrophényl)-diaminométhane :**Expérience-8 :****Mode opératoire :**

Dans un ballon de 100ml muni d'un barreau magnétique, on a introduit 15ml de la solution 1,4 -dioxane ($C_4H_8O_2$), de 4-Nitroaniline (1,04g, 7,5mmol) et 1,5 ml de la formaline à 37%. Après six heures d'agitation on obtient des cristaux jaunes de point de fusion 231-232°C (littérature $p_f = 230-232^\circ C$)²⁶. Le rendement de cette réaction est 29%. La C.C.M de ce produit montre l'existence d'une seule tâche de facteur de rétention : 0,458.

IR du composé-8 dans KBr ; $\nu_{max}(cm^{-1})$: 3370 ; 2960 ; 1600 ; 1534 ; 1470 ; 1350 ; 1300 ; 1265 ; 1170 ; 1096 ; 835, (voir figure-11).

II.4.9-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir de p-chloroaniline ou de o-chloroaniline :**Expérience-9 :****a- Préparation de o-Chloroaniline ou p-Chloroaniline à partir de la réaction de Friedel Craft :****Préparation de chlore⁶³ :**

On mélange 0.02 M de $KMnO_4$ et 0.16 M de HCl (10 ml) à 32%, puis on le chauffe à une température moyenne environ 60°C. Le mélange obtenu, lavé par l'eau distillée puis avec l'acide sulfurique concentré pour éliminer les traces d'eau. A la fin de la réaction, le chlore obtenu sous forme de gaz.

b- Réaction d'aniline avec le chlore en présence de $FeCl_3$ selon la réaction de Friedel-Craft :

- Dans un ballon tri-col de 100 ml, on mélange (0,1mol, 9,31g) d'aniline avec le chlore obtenu, puis on ajoute 2g de chlorure de fer ($FeCl_3$). On chauffe le mélange pendant 15 minutes avec agitation dans un bain d'eau à température comprise entre 50 et 55°C, on déplace le bain d'eau et on chauffe à nouveau le mélange jusqu'à ébullition. Après disparition de HCl formé au cours de cette réaction, le refroidissement du mélange dans un bain de glace à 0°C a permis d'obtenir un précipité solide de couleur violet de rendement 97% et de point de fusion 73-75°C. La C.C.M montre que le produit obtenu contient deux composés de facteurs de rétention : 0,58 ; 0,760.

La séparation de ce produit par chromatographie sur colonne par la silice 40 et dans différents systèmes de solvants de polarité différente est difficile.

La séparation de ce du produit obtenu par chromatographie sur colonne par la silice 40 et dans différents systèmes de solvants de polarité différente est difficile, pour cette raison on n'a pas fait la synthèse de ce produit avec le formaldéhyde afin d'obtenir le composé 1,3,5-triazacyclohexane.

II.5-Méthodes théoriques et expérimentales utilisés en flottation :

II.5.1-Détermination qualitative de l'adsorption des collecteurs utilisés en flottation :

La détermination qualitative de l'adsorption de collecteurs cationiques à base d'amines sur la surface minérale de quartz a été faite par spectroscopie infrarouge, pouvant donner une information directe sur les centres actifs d'adsorption. Pour cela on a procédé à une étude comparative des spectres infrarouges de quartz avant et après traitement de ce dernier par le collecteur approprié dans les conditions opératoires du procédé de flottation. Cette étude comparative a permis de déterminer les formes d'adsorption des collecteurs utilisés (physisorption, chimisorption, adsorption combinée).

Les spectres infrarouges ont été pris dans l'intervalle $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ et la masse de quartz est 1g.

II.5.2-Méthodologie expérimentale:

Notre montage de la cellule de flottation s'inspire d'un schéma d'une petite cellule de flottation en verre appelée tube Hallimond. Cet appareillage permet de traiter des quantités de produit de 1 à 3 grammes, de contrôler le mode opératoire avec précision et de maintenir constants la concentration des réactifs et le volume du liquide.

On peut résumer les différentes étapes conduisant à la flottation d'un minéral de la façon suivante³⁸ :

1. Broyage de l'échantillon de minéral à 0,20 mm et moins, puis lavage et séchage.
2. Dilution de la pulpe ainsi formée : les particules solides que l'on désire séparer, sont mises en suspension dans l'eau.
3. Addition de petites quantités de réactifs pour modifier les surfaces de certains minéraux présents, dans notre cas le quartz : on traite en premier lieu cette pulpe avec certains réactifs chimiques (collecteurs cationiques) dont le rôle est de rendre la surface de certains solides hydrophobes, de façon à ce qu'elle ait une grande affinité pour l'air que pour l'eau.

A la fin de la phase de conditionnement, la surface des particules constituées de la phase solide que l'on désire séparer est seule devenue hydrophobe, ce qui permet de réaliser une flottation différentielle.

4. Aération de la pulpe est à l'aide comprimé ou de l'azote ; dans notre cas l'aération s'est fait à l'aide de l'air comprimé : la pulpe ainsi conditionnée est alors introduite dans des cellules de flottation munis d'agitateurs, qui dispersent ou engendrent des bulles d'air dans la suspension. Les bulles d'air vont se fixer sur les particules dont la surface est hydrophobe. Sous l'action de la poussée d'Archimède résultante, l'ensemble particule - bulle d'air flotte à la surface de réacteur.

On utilise également un réactif appelé moussant⁵¹ qui permet de former une écume dynamiquement stable à la partie supérieure de la cellule de flottation, dans laquelle vont se ressembler les particules flottants⁴⁰.

5. Récupération de la mousse chargée du minéral cherché.

II.5.3 Etude qualitative de l'adsorption de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexane sur la surface de quartz :

L'étude qualitative de l'adsorption des composés 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes synthétisés au niveau du laboratoire sur la surface minérale du quartz a nécessité la préparation d'une solution standard (mère) de concentration 1g/l.

Les conditions de traitement des échantillons concernant le milieu, qui est un milieu neutre ou basique (pH = 7,9-8,5). Le mode de traitement des échantillons suivi une analyse spectroscopique IR avant, et après lavage avec l'eau distillée chaude, pour cela on a effectué plusieurs expériences après traitement et plusieurs expériences après lavage dans différentes conditions de concentration : 10 mg/l, 100 mg/l, et 1 g/l.

Mode opératoire :

. **Préparation de la solution mère (1g/ 100ml) :** on dissout 1g du produit (5) dans 1ml de HCl à 32% puis ajuster avec l'eau distillée jusqu'à 100 ml de volume.

. **Préparation de la pulpe :**

Dans un bûcher de 200 ml muni d'un barreau aimanté, d'un pH-mètre de type PW 9420, on a introduit un volume de 100ml d'eau distillée et on ajoute quelques gouttes de la solution d'oxyde de calcium CaO de concentration 1g/l jusqu'à un pH compris entre 7,9-8,5, puis on verse 1g de quartz pur (lavé et séché préalablement) avec agitation de la solution durant une minute. Après la formation de la pulpe et stabilité du milieu réactionnel, on ajoute une solution de concentration X préparée à partir de la solution mère (1g/100ml) avec agitation durant deux minutes et on laisse la solution déposer jusqu'à la formation d'un précipité. Filtrer la solution avec prudence et sécher le précipité obtenu à une température ambiante et à l'abri de la lumière.

. **Préparation des solutions de différentes concentrations à partir de la solution mère (1g/l) :**

Par dilution de la solution mère (1g/l) par l'eau distillée, on obtient des solutions de différentes concentrations : 10 mg/l, 100 mg/l, ...1g/l.

Le spectre infrarouge du quartz pur (lavé et séché préalablement) illustre les bandes d'absorptions caractéristiques suivantes, ν_{\max} (cm^{-1}) : 1280-900, 800-400, 779, 694 et 460 (voir figure-12).

II.5.3.a-Etude de l'adsorption de 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane sur la surface minérale de quartz (quartz-1):

Expérience-1 : la concentration de la solution est 100mg /l.

Le spectre infrarouge de quartz traité par cette solution montre les bandes d'absorptions suivantes, ν_{\max} (cm^{-1}) : 3415,31 ; 1791,55-1617,96 (voir figure -13).

Expérience-2 : la concentration de la solution est 1g /l.

Le spectre infrarouge de quartz traité par cette solution montre les bandes d'absorptions caractéristiques suivantes, ν_{\max} (cm^{-1}) : 3415,31 ; 1791,55-1617,96; 1500-900.

(voir figure -14).

II.5.3.b-Etude de l'adsorption de 1-(méthyl-2-phényl)-3,5-biphényl-1,3,5-triazacyclohexane sur la surface minérale de quartz :

Expérience-1 :

La concentration de la solution est 1g/l (quartz-2) :

Le spectre infrarouge du quartz traité illustre les bandes d'absorptions suivantes :

$\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3477-3415,31 ; 2227,38 (voir figure -15).

Après lavage du précipité obtenu avec l'eau distillée chaude deux fois (désorption), Le spectre infrarouge illustre les bandes d'absorptions caractéristiques suivantes :

ν_{\max} (cm^{-1}) : 3477,03-3413,39 ; 2227,38 (voir figure -16).

II.5.3.c-Etude de l'adsorption de 1,3,5-tri(4-Fluorophényl) 1,3,5-triazacyclohexane sur la surface minérale du quartz (quartz-3) :

Expérience-1 : la concentration de la solution est 100mg /l.

Le spectre infrarouge de quartz traité par cette solution montre les bandes d'absorptions caractéristiques suivantes, ν_{\max} (cm^{-1}) : 3452,3 ; 1872,8-1508,2 ; 1083,9 (voir figure-17).

Expérience-2 : la concentration de la solution est 10mg/l.

Le spectre infrarouge de quartz traité par cette solution montre les bandes d'absorptions caractéristiques suivantes, ν_{\max} (cm^{-1}) : 3413,39 ; 2237,02 ; 1096,02 (voir figure-18).

Après lavage de quartz traité par cette solution (100mg/l) avec l'eau distillée chaude deux fois (désorption), Le spectre infrarouge illustre les bandes d'absorptions suivantes,

ν_{\max} (cm^{-1}) : 3415,95 ; 2253,09 ; 1614 (voir figure-19).

Expérience 3 : la concentration de la solution est 1g/l :

Le spectre infrarouge du quartz obtenu après traitement montre les bandes d'absorptions caractéristiques suivantes : ν_{\max} (cm⁻¹) : 3413,39 ; 2237,02 ; 1093,02 (voir figure-20).

II.5.3.d-Etude de l'adsorption du composé-5 sur la surface minérale de quartz (quartz-4) :

Expérience-1 : en utilisant même mode opératoire précédent et la masse de quartz varié de 0,5- 2 grammes.

Le spectre infrarouge de quartz traité par la solution de concentration 1g/l illustre les bandes d'absorptions caractéristiques suivantes, ν_{\max} (cm⁻¹) : 3415,31 ; 2921,63 ; 2850,27 ; 2229,31 ; 1791,55 ; 1616,06 ; 1079,94 ; 779,101 et 462,8 (voir figure-21).

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1-Introduction :

Les collecteurs organiques cationiques à base d'amines ont une grande importance dans l'industrie, et trouvent une application dans le domaine de la flottation du quartz rentrant dans la composition minéralogique de phosphates. Vu cette importance, nous avons essayé de réaliser la synthèse de collecteurs cationiques de type 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexane à partir d'amines primaires et de formaldéhyde dans des conditions bien déterminées tels que la concentration de réactifs, le temps de réaction et la température. La réaction de condensation est une réaction, qui établis une liaison entre les molécules d'arylamines et les molécules d'aldéhydes formiques avec perte en eau en faveur de la formation d'une molécule ayant une grande masse moléculaire qui peut être contribuer à la flottation du quartz.

La première partie est consacrée à identifier les composés obtenus par synthèse de différents réactifs à base d'amine primaire et de formaldéhyde. Les produits obtenus sont caractérisés par des méthodes d'analyses spectroscopiques (IR) et quelques propriétés physiques (point de fusion).

Dans la deuxième partie, on a essayé de déterminer la forme d'adsorption de nouveaux collecteurs organiques cationiques : $C_{21}H_{24}N_3^+$; $C_{22}H_{26}N_3^+$; $C_{24}H_{30}N_3^+$; $C_{21}H_{21}N_3^+$; ... sur la surface de quartz dans des conditions bien déterminées tels que la concentration de collecteur cationique, le temps de réaction et le pH).

Le phénomène d'adsorption a été illustré par la méthode spectroscopique infrarouge.

III.2-Synthèse de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes :

III.2.1- Synthèse de 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane :

Le composé 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane a été préparé par une réaction de condensation directe de l'aniline et de la formaline à 37%. La filtration sous vide et la recristallisation à l'aide d'un solvant organique, a permis de déterminer les constituants du mélange réactionnel. L'analyse de ce produit par C.C.M montre l'existence d'au moins deux composés dont les valeurs de rétention respectives : 0.853, 0.195. \rightarrow $\begin{matrix} \text{F} \\ \text{F} \end{matrix}$

La C.C.M du produit obtenu dans différents systèmes de solvants de polarité différente montre que la meilleure séparation est obtenue par le mélange 50% d'éther de pétrole et 50% de chloroforme.

La purification du produit obtenu a été réalisée par chromatographie sur colonne en utilisant la silice 40 (70-230 mesh). Cette opération a permis d'isoler les principes constituants du produit obtenu et d'obtenir les résultats suivants :

La première fraction qui est majoritaire contient 80% du composé 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane et la deuxième fraction contient 20% d'un composé de couleur jaune qui peut être un imine de formule ph-N=CH_2 .

Identification des produits isolés :

Première fraction :

Le 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane est un solide sous forme de cristaux blancs de point de fusion 138-139°C (composé-1).

Le spectre infrarouge de composé-1 (figure-2) indique l'apparition des bandes d'absorptions à 2900-2920 cm^{-1} et d'autres bandes à 1600-800 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations $\nu_{\text{CH}_2-\text{N-CH}_2}$ et $\nu_{\text{N-Caromatique}}$, ainsi que d'autres bandes d'absorptions suivantes :

$\nu = 3030 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-H oléfiniques.

$\nu = 2920 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-H aliphatique.

$\nu = 1600$ et 1470 cm^{-1} correspond au système aromatique.

$\nu = 700-900 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la déformation en dehors du plan (- C-H).

La comparaison du spectre IR (figure-2) du composé-1 avec celui du réactif révèle la disparition d'une bande d'absorption relative à 3430,74 – 3353,60 cm^{-1} caractérisant la fonction amine $-\text{NH}_2$ (figure-1), prouvant la cyclisation de notre produit.

Deuxième fraction :

Le composé obtenu par chromatographie sur colonne est un solide jaune qui peut être l'imine de formule phN=CH_2 .

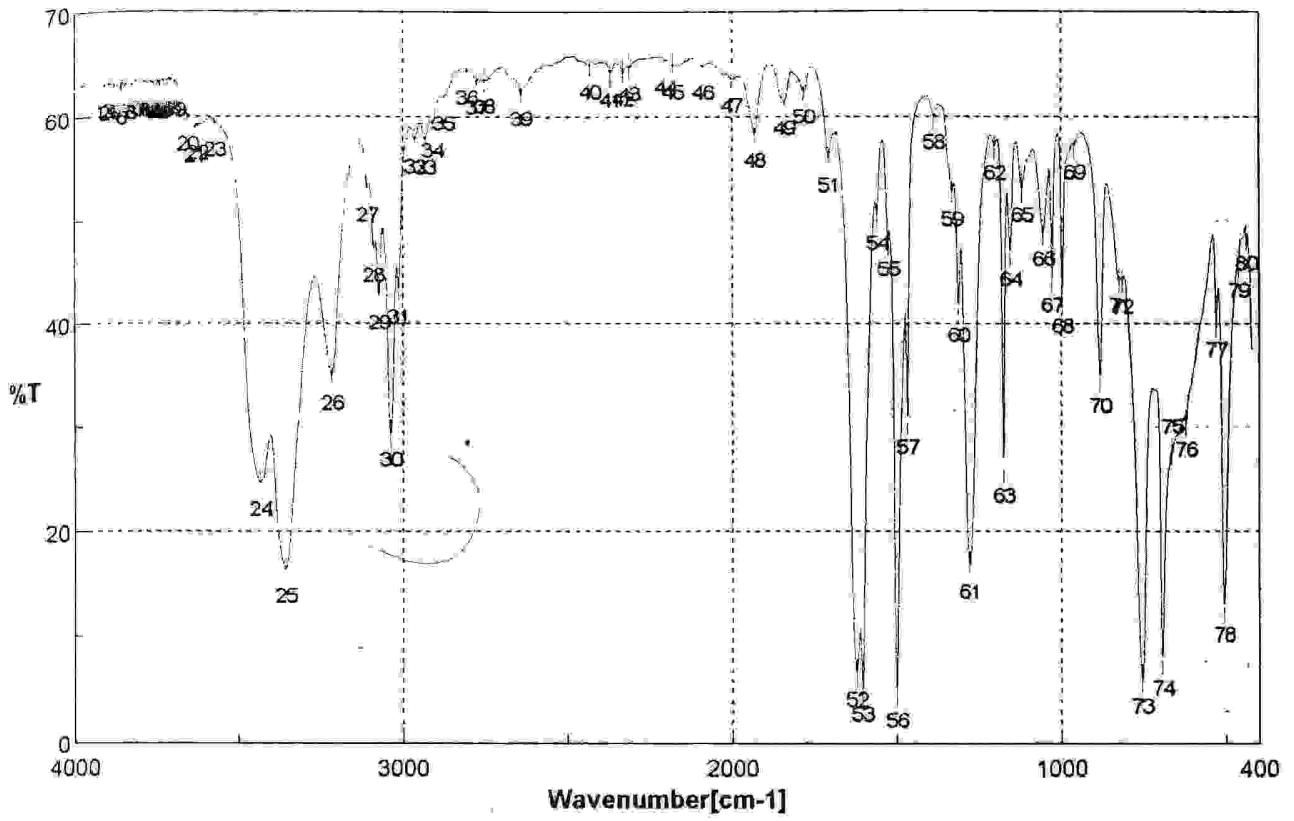


Figure-1- : Spectre infrarouge d'aniline :

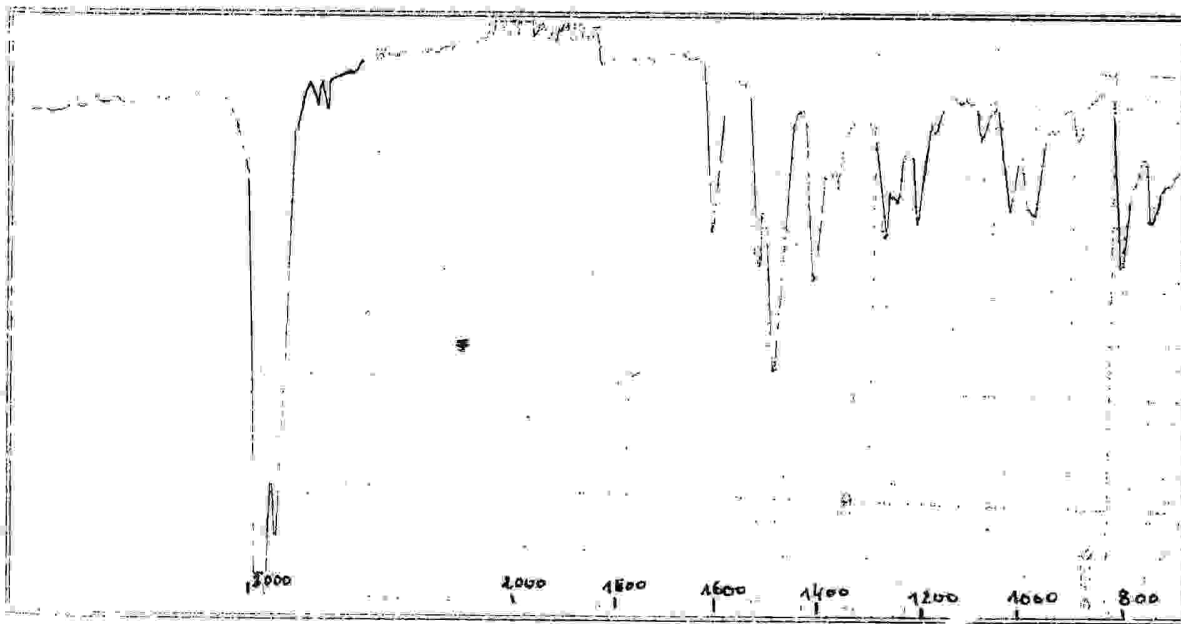


Figure-2- : Spectre infrarouge du composé-1 :

a- Mécanisme réactionnel général de la synthèse de 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes :

Généralement la synthèse de 1,3,5-tri (substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes à base d'amines aromatiques primaires procède en trois étapes.

Le mécanisme de la réaction fait intervenir l'attaque d'espèces nucléophiles sur la double liaison carbone - oxygène du formaldéhyde suivi par une déshydratation en formant un imine qui se trimérise en 1,3,5-triazacyclohexane (schéma-1). Le mécanisme d'une condensation simple, celle des aldéhydes et des amines conduit aux imines³⁰.

La protonation de l'atome d'oxygène de l'aldéhyde active cette dernière vis-à-vis d'une attaque nucléophile par une amine. La perte du proton permet de produire l'intermédiaire neutre (hémiaminal). Une seconde protonation, une fois encore sur l'atome d'oxygène, donne l'intermédiaire chargé positivement, qui, par perte d'une molécule d'eau et d'un proton, fournit l'imine³¹.

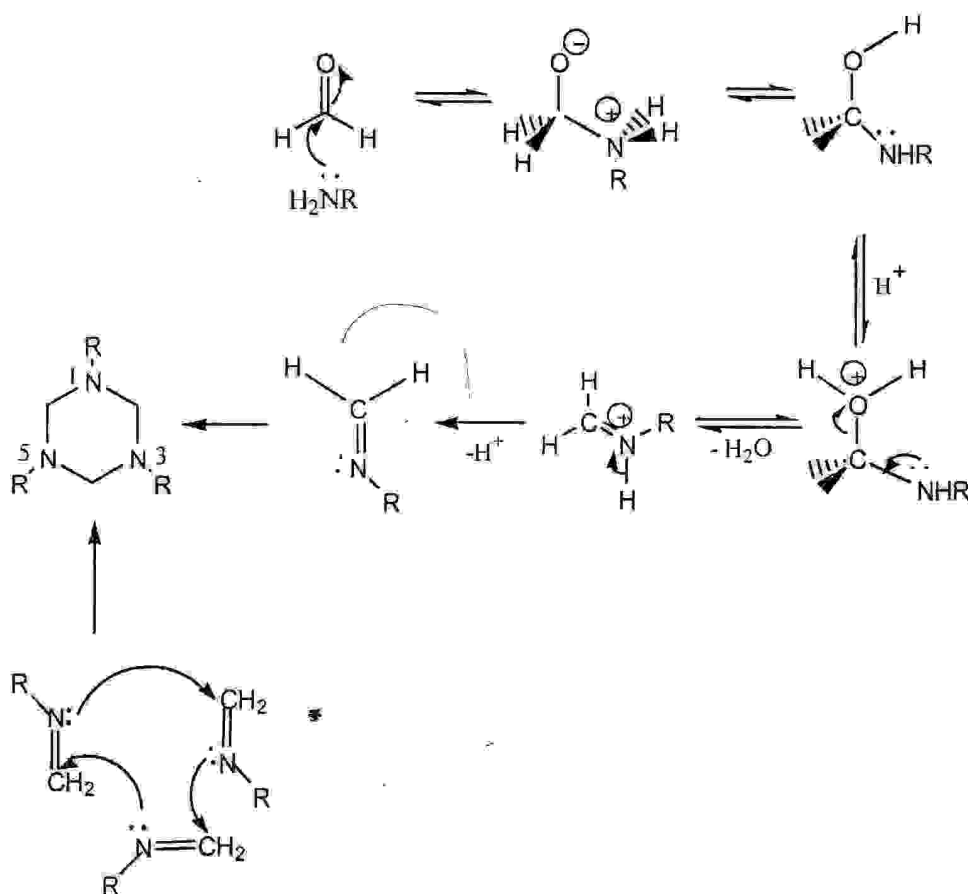


Schéma-1

Le mécanisme de la réaction d'aniline **1** avec le formaldéhyde **2** est le même mécanisme général mais dans ce cas R = phényl, pour obtenir le 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazacyclohexane **3**, composé-1 (schéma-2).

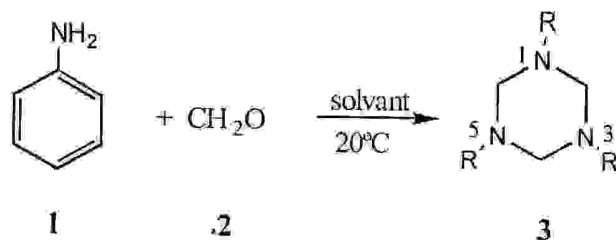


Schéma-2

III.2.2-Essai de la synthèse de 1,3,5-tri(méthyl-2phényl)-1,3,5-triazacyclohexane :

Un essai de synthèse de C₂₄H₂₇N₃ **5** à partir d'o-toluidine **4** et de la formaline selon la réaction suivante (schéma-3) a donné des résultats insuffisants du point de vue cyclisation à cause de l'emplacement Ortho du méthyle. On a trouvé des difficultés lors de la séparation du produit obtenu.

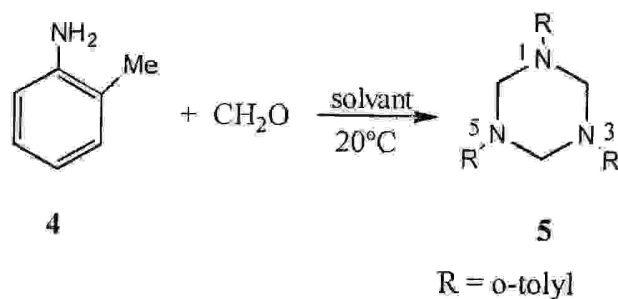


Schéma-3

La réaction peut aboutir à des imines ou à des dimères 1,3-diaza (schéma-4).

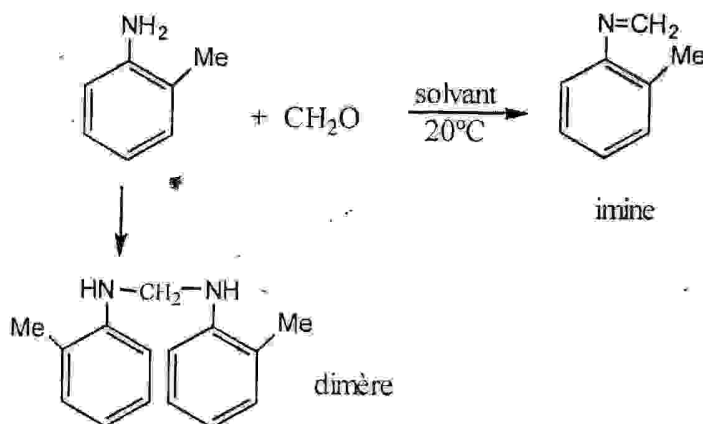


Schéma-4

III.2.3-Essai de synthèse de 1-(méthyl-2phényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane :

Dans cette réaction on a essayé de préparer le 1,3,5-tri(substitué)-1,3,5-triazacyclohexane **6** à partir d'un mélange de deux réactifs selon la réaction suivante (schéma-5).

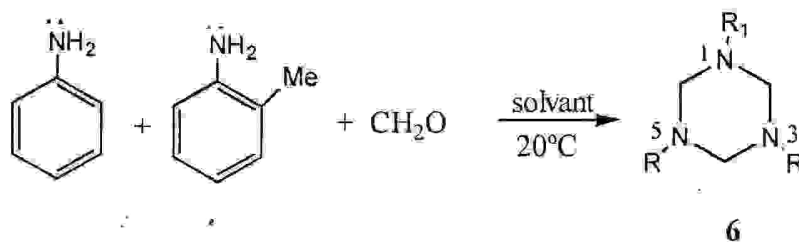


Schéma-5

La réaction de condensation d'aniline et d'o-toluidine respectivement en proportion d'égalité (1_A : 1_O) avec la formaline a donné des cristaux blancs de Point de fusion 130-131°C (composé-2).

L'analyse de spectre infrarouge du composé-2 illustre l'apparition d'une bande d'absorption située entre 2935,5 - 2844,8 cm⁻¹ et d'autres bandes d'absorptions à 1596,9-837 cm⁻¹ attribuées respectivement aux vibrations ν(N-CH₂-N) et ν N-C_{aromatique} (figure-3) avec la disparition totale de la bande d'absorption à 3451,96-3367,1 cm⁻¹ correspond au groupement -NH₂ d' o-toluidine (voir figure-4).

L'identification structurale du produit obtenu exige l'application d'autres méthodes spectroscopiques nécessaires, en particulier la spectroscopie RMN et la spectrométrie de masse.

En se basant sur des études bibliographiques, la réactivité des réactifs utilisés ainsi que l'analyse de spectre infrarouge, on peut proposer que le composé-2 est le 1-(méthyl-2phényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane **6**.

Cependant, la même réaction précédente en proportion (2_A : 1_O) d'aniline et d'o-toluidine respectivement a donné trois composés de facteurs de rétention : 0.17 ; 0.46 ; 0.78.

La séparation de ces composés par chromatographie sur colonne en utilisant la silice 40 (0,063 - 0.200 mm) dans différents systèmes d'un mélange de solvants de différente polarité a donné les résultats suivants :

1. A l'aide d'un éluant dichlorométhane (CH₂Cl₂) on a pu d'isoler 10% d'un précipité blanc qui contient un seul composé de point de fusion 130-131°C similaire au composé-2.

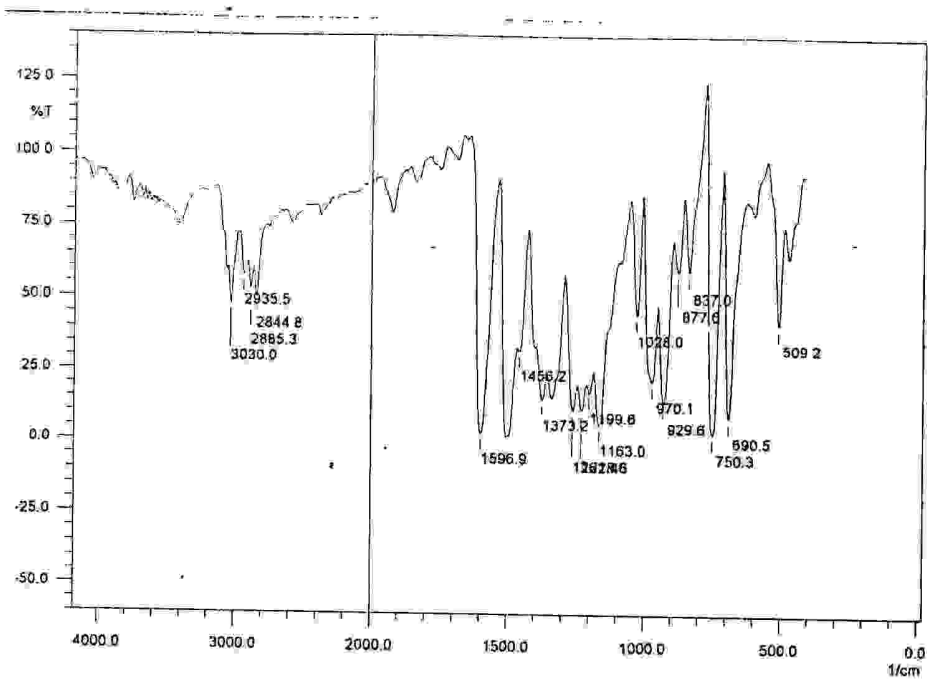


Figure-3 : Spectre infrarouge du composé-2

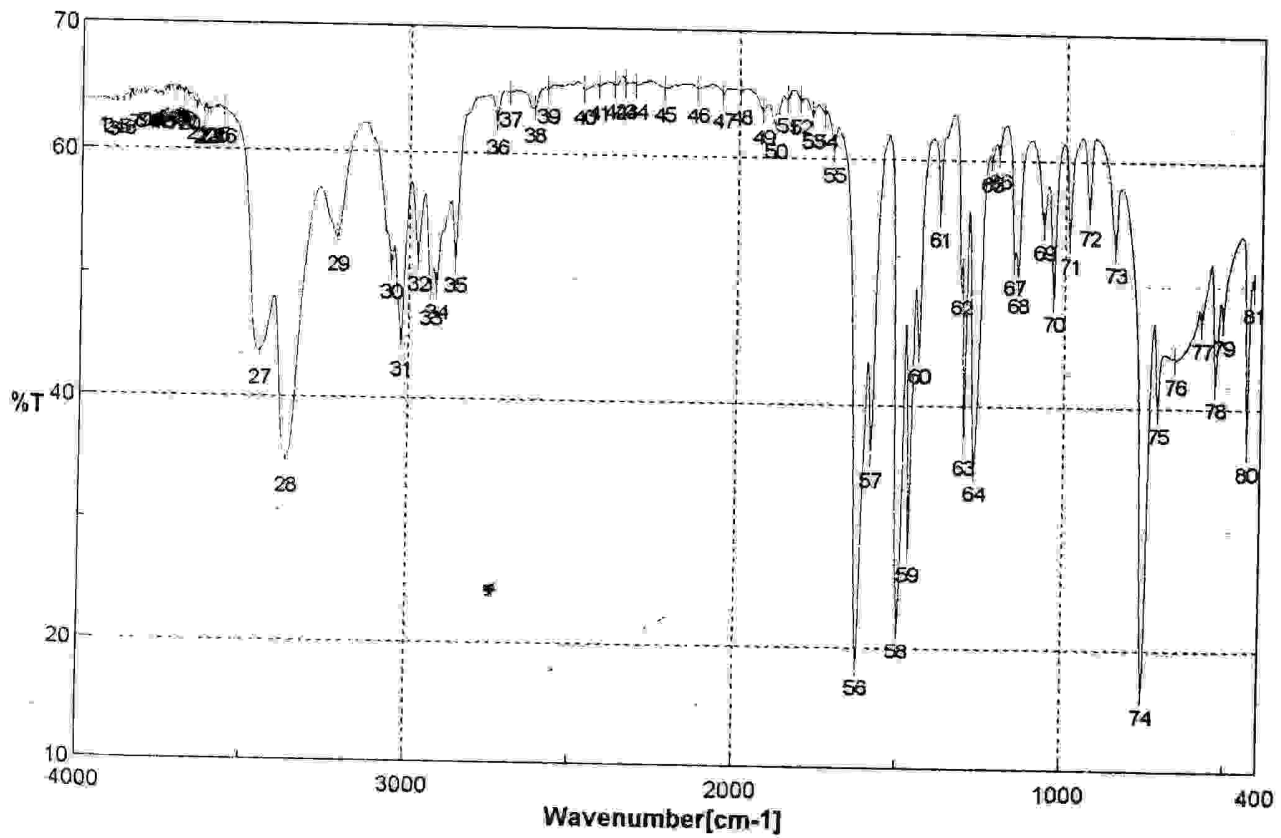


Figure-4 : Spectre infrarouge d'o-toluidine

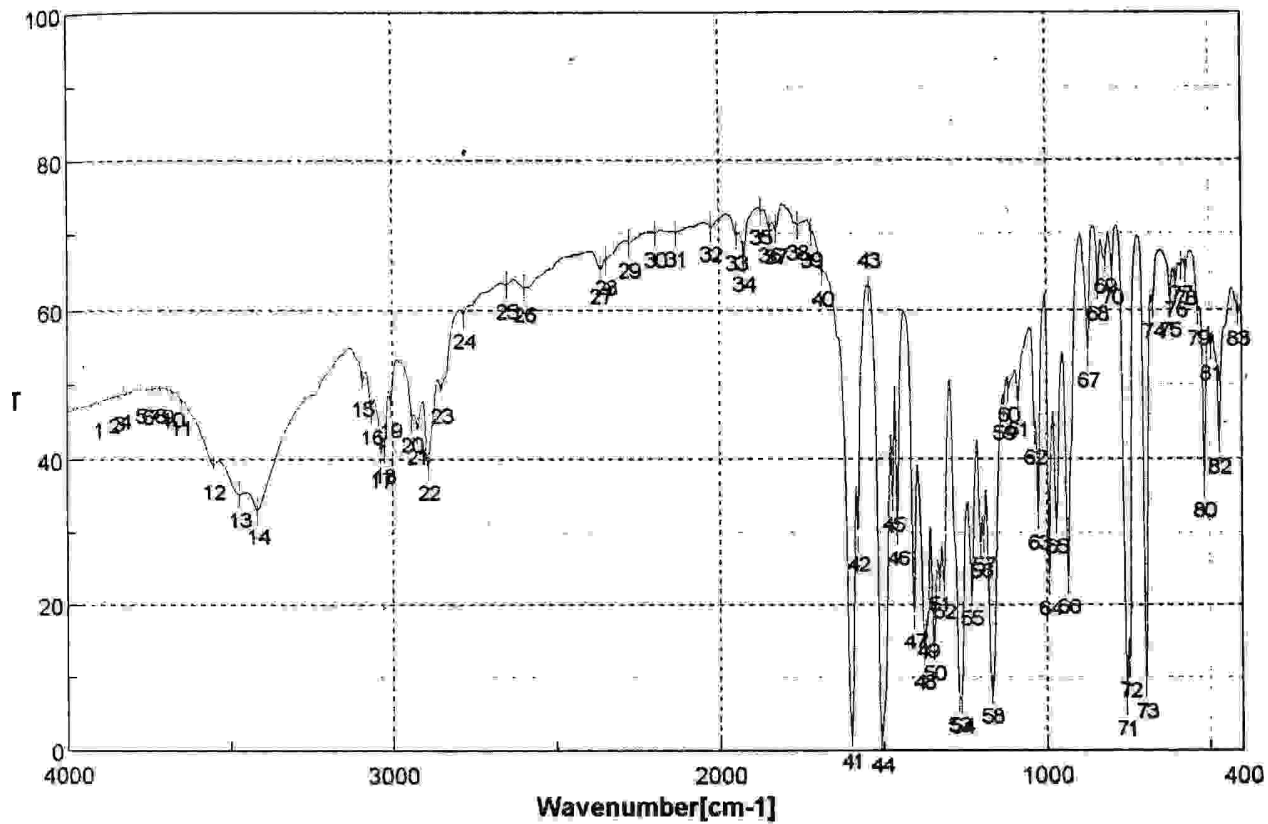


Figure-5 : Spectre infrarouge du composé-3

2. A l'aide d'un mélange de solvants (50% de pétrole de benzène ; 50% de chloroforme) on a pu d'isoler 80 % d'un seul composé sous forme des cristaux blancs de point de fusion 138-140°C similaire au composé-1.

Le spectre infrarouge de la deuxième fraction 80 % dans KBr illustre les mêmes bandes d'absorptions caractéristiques de l'expérience-1 (voir figure-2).

Enfin la troisième réaction en proportion de (1_A : 2_O) d'aniline et d'o-toluidine respectivement a donné un produit sous forme d'une couche huileuse. La C.C.M illustre l'apparition de trois tâches de facteurs de rétention : 0.17, 0.46, 0.78, similaire à celle de la fraction (2_A : 1_O).

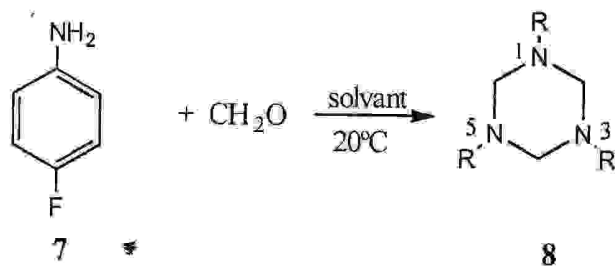
Mécanisme réactionnel de 1-(méthyl-2-phényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane :

Le même mécanisme réactionnel général, mais dans ce cas R₁ : méthyl-2-phényl et R : deux groupements phényl.

Le composé 1-(méthyl-2-phényl)-3,5-biphényl-1,3,5-triazacyclohexane 6 (schéma-5) est le plus probable car l'aniline est plus réactive que l'o-toluidine à cause de l'emplacement de groupement méthyl qui crée un encombrement stérique.

III.2.4-Synthèse de 1,3,5-tri(4-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane à partir de 4-fluoroaniline :

La réaction de condensation de 4-fluoroaniline 7 avec la formaldéhyde (schéma-6) a permis l'obtention d'un seul produit blanc cristallin sous forme des aiguilles 8 de facteur de rétention : 0.837 et de point de fusion 158-160°C (littérature p_f = 161-162°C)³³.



R= 4-fluorophényl

Schéma-6

Le spectre infrarouge de 1,3,5-tri(4-fluorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane (composé-4) dans KBr illustre l'apparition d'une bande d'absorption à 2900-2856,4 cm⁻¹ et

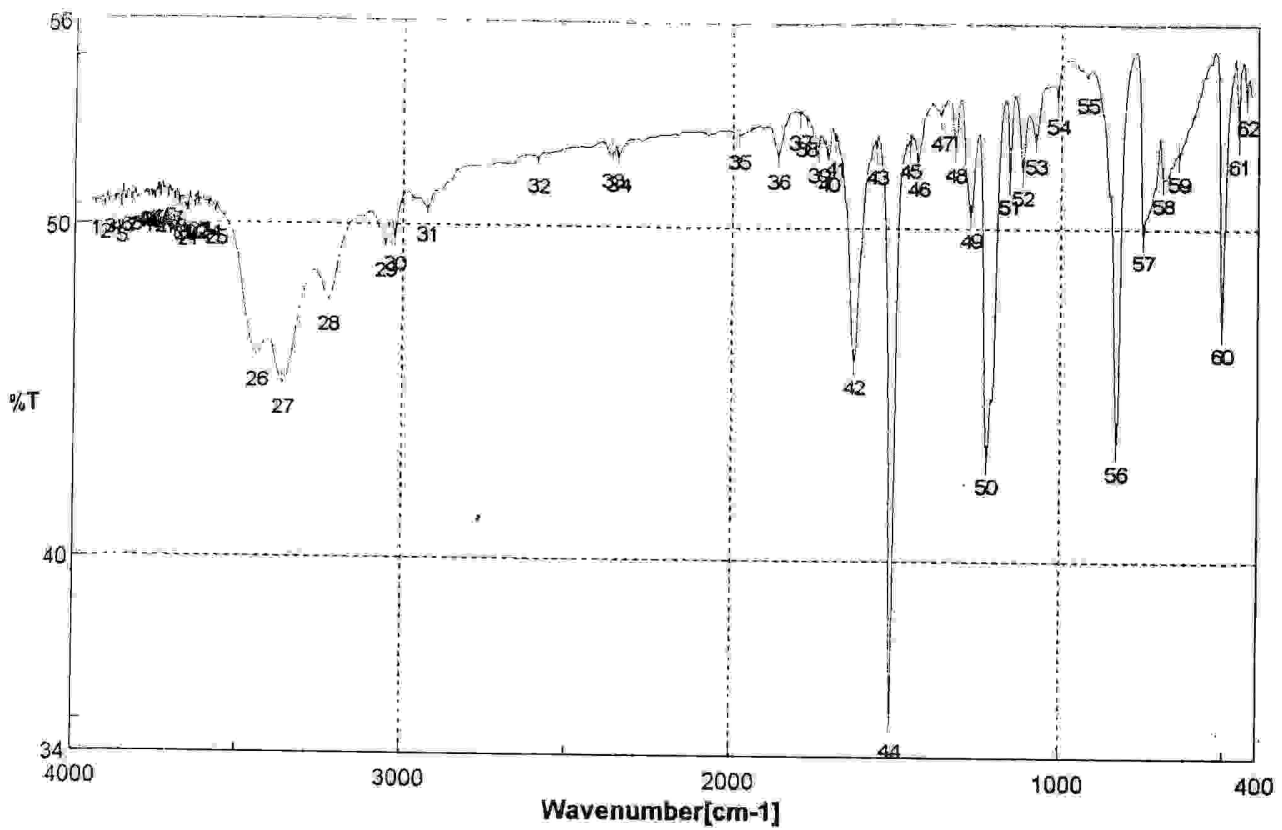


Figure-6 : Spectre infrarouge de 4-Fluoroaniline

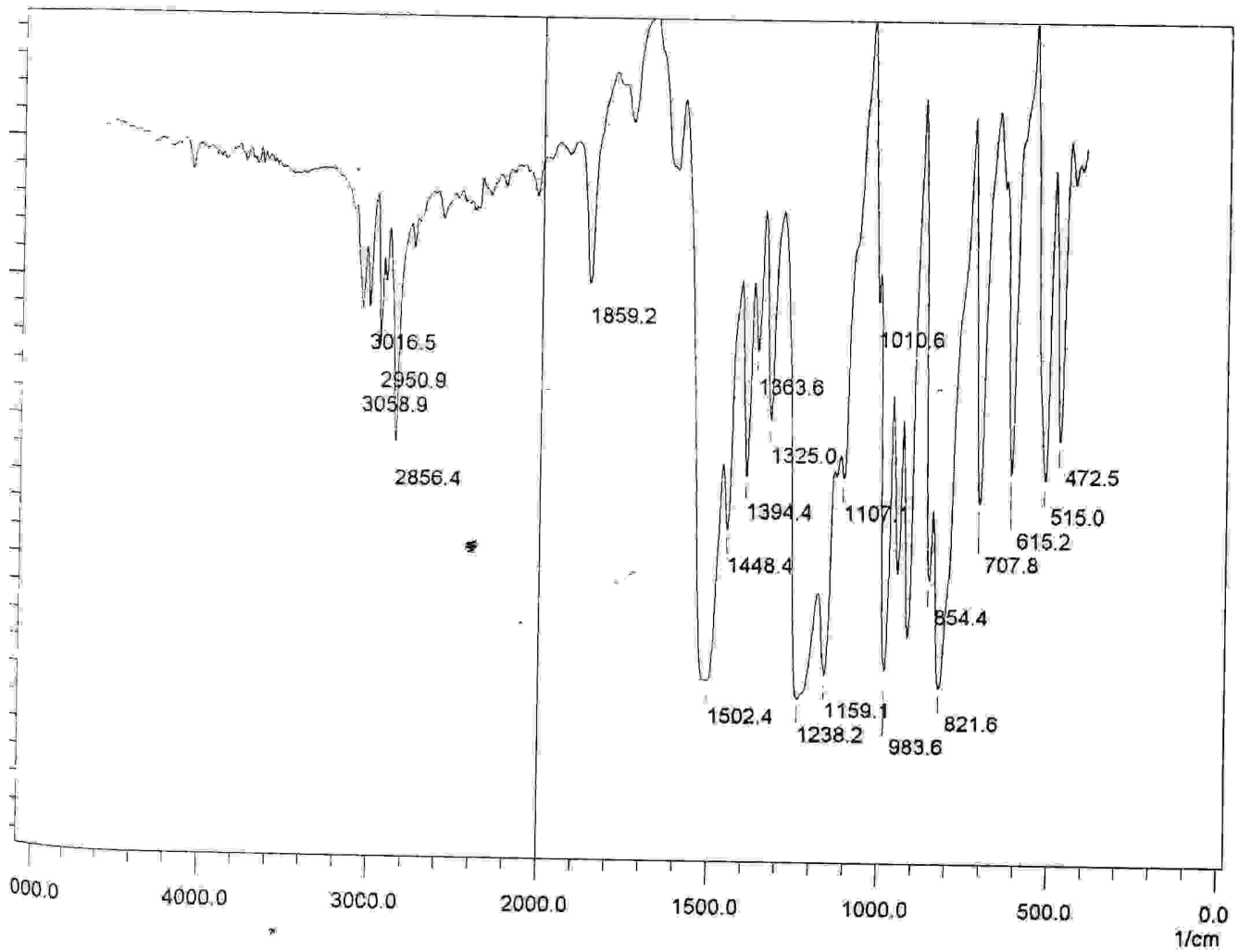


Figure-7 : Spectre infrarouge du composé-4

d'autres bandes à $1600-800\text{ cm}^{-1}$ attribuées respectivement aux vibrations N-CH₂-N du cycle 1,3,5-triazacyclohexane et N-C_{aromatique} (figure-7).

La comparaison entre le spectre IR (figure-7) du composé-4 et celui du réactif (Figure-6) révèle la disparition des bandes d'absorptions à $3440,38-3336,32\text{ cm}^{-1}$ caractérisant le groupe amine -NH₂, prouvant la cyclisation de notre produit.

III.2.5-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'un mélange d'aniline et de 4-fluoroaniline (composé-5) :

La réaction de condensation d'un mélange de réactifs en proportion de (1 : 1) d'aniline et de 4-fluoroaniline avec la formoline à 35% a été satisfaisante en donnant un seul produit **9** identifié par C.C.M en signalant une seule tâche de facteur de rétention : 0,825 (schéma-7).

Réaction globale :

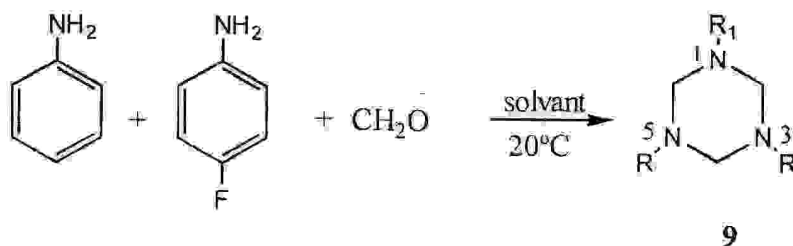


Schéma-7

Le produit obtenu de cette réaction est un composé cristallin sous forme lamelle de point de fusion $118-120^{\circ}\text{C}$.

Le spectre infrarouge illustre l'existence des bandes d'absorptions suivantes :

$\nu = 3030\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-H (oléfiniques).

$\nu = 2841-2950\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration des liaisons N-CH₂-N du cycle 1,3,5-triazacyclohexane.

$\nu = 1201,6 - 1109,0\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration des liaisons C-F.

$\nu = 1600-800\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration des liaisons N-C_{aromatique}.

$\nu = 819,2 - 688,5\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration du système aromatique

1,4-bi (substitué).

Par comparaison des spectres IR de ce produit (composé-5) et ceux de réactifs d'aniline et de 4-fluoroaniline, on remarque la disparition des bandes d'absorptions à 3440,38-3336,32 cm^{-1} caractérisant le groupe amine $-\text{NH}_2$.

Le mécanisme de cette réaction de condensation (schéma-8), R_1 : 4-fluorophényl et R : groupe phényl.

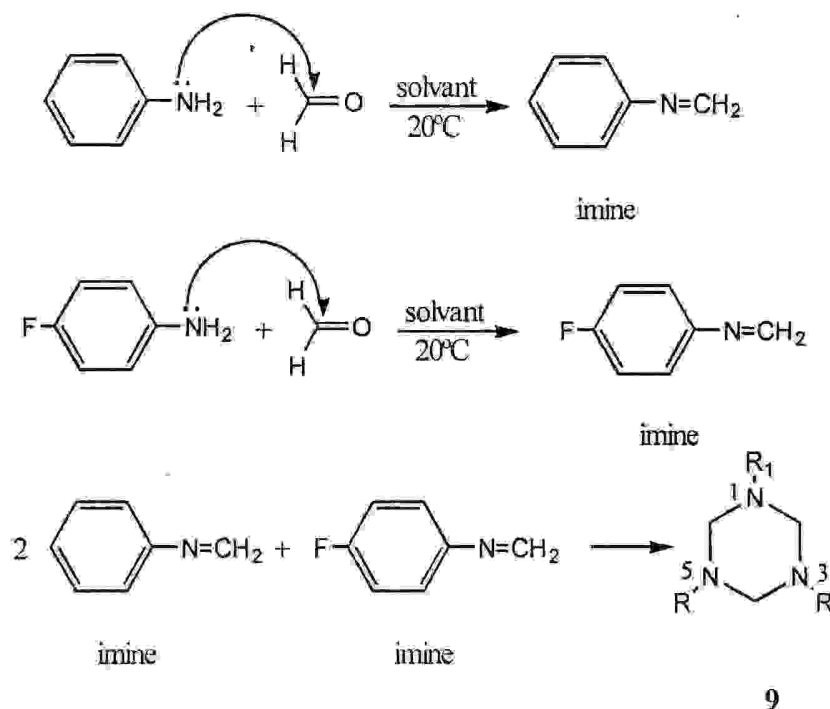


Schéma-8

Le composé le plus probable est le 1-(4-fluorophényl)-3,5-diphényl-1,3,5-triazacyclohexane parce que l'aniline est plus réactive que le 4-fluoroaniline cela peut s'expliquer par la présence du substituant $-\text{F}$ sur le noyau d'aniline qui diminue la réactivité de 4-fluoroaniline (moins basique) par comparaison avec celle d'aniline.

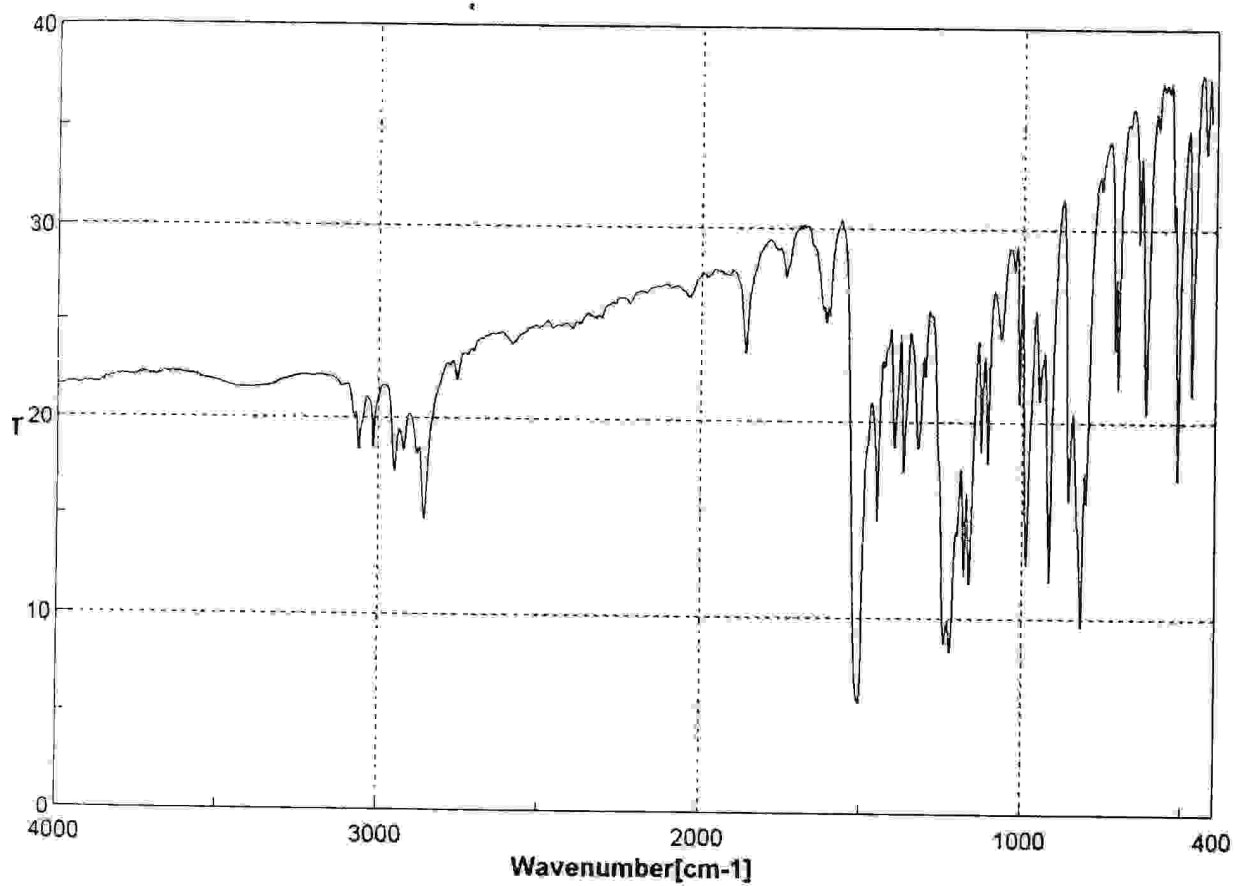


Figure-8 : Spectre infrarouge du composé-5

III.2.6-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir de 2-aminophénol :

Le spectre infrarouge de ce produit dans KBr montre les mêmes bandes d'absorptions caractéristiques de 2-aminophénol, prouvant que la réaction de la synthèse de $C_{21}H_{18}O_3N_3$ à partir de 2-aminophénol a donné des résultats insuffisants du point de vue cyclisation à cause de l'existence d'une liaison hydrogène entre $-OH$ et $-NH_2$ de 2-aminophénol (schéma-9).

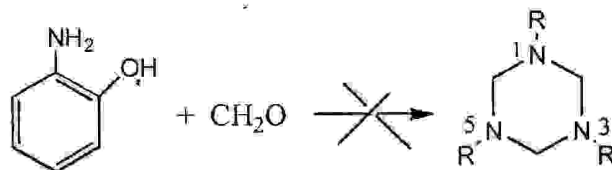


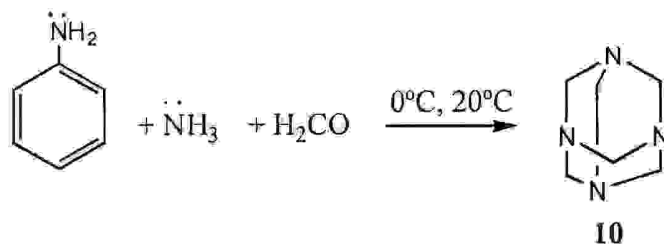
Schéma-9

III.2.7-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir d'un mélange d'aniline et d'ammoniac :

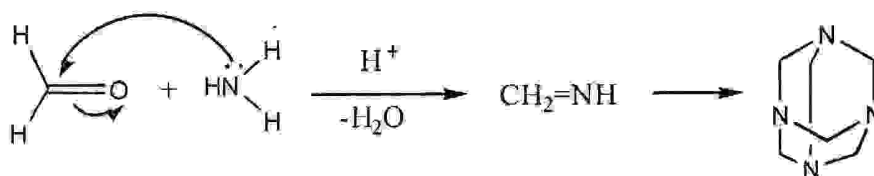
La réaction entre un mélange d'aniline et d'ammoniac en proportion de ($1_A : 1_{AM}$) et la formaline à 37% a donné les résultats suivants :

La formation premièrement d'une couche huileuse **10**, résultante probablement de la réaction entre l'ammoniac et la formaline⁴⁵ selon le schéma suivant :

Réaction-1 :



Mécanisme réactionnel :



Réaction-2 :

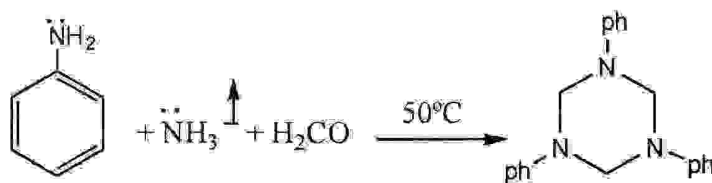


Schéma-10

L'ammoniac réagit préférentiellement au lieu de l'aniline avec la formaline à 37% et cela est dû à la forte réactivité de l'ammoniac.

L'agitation du filtrat obtenu durant trois heures de temps a permis de donner le même composé de l'expérience-1.

L'augmentation de la température influe directement sur la formation de la couche huileuse, cela peut s'expliquer par le dégagement de l'ammoniac à partir de 50°C (très volatile). Ceci favorise la réaction entre l'aniline et la formaline pour donner à la fin le même composé de l'expérience-1.

La séparation de la couche huileuse par chromatographie sur plaque (50% d'éther de pétrole et 50% de chloroforme) a permis de donner les résultats suivants :

Le composé-6 est un solide marron qui peut être le Hexaméthylène-tétramine (voir figure-9).

Le spectre infrarouge du composé-6, indique l'apparition des bandes d'absorptions à 2900 et 1400 cm^{-1} caractérisant les liaisons $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ avec la disparition de la bande d'absorption du groupement $-\text{NH}_2$ à 3400-3300 cm^{-1} .

III.2.8-Essai de synthèse de N,N'. Bis(4-nitrophényl)-diaminométhane :

La réaction de condensation de 4-nitroaniline avec la formaline à 37% a permis d'obtenir un seul produit identifié par C.C.M de facteur de rétention : 0,458 et de point de fusion 231-232°C (littérature, $p_f = 230-232^\circ\text{C}$)²⁶.

L'analyse du spectre infrarouge du composé-8 illustre l'apparition d'une bande d'absorption au voisinage de 3372 cm^{-1} et d'autres bandes à 1600-800 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations des liaisons $-\text{NH}$ de dimère obtenu et

$\text{N}-\text{C}_{\text{aromatique}}$ avec la disparition d'une bande d'absorption à 3340-3140 cm^{-1} caractérisant le groupe $-\text{NH}_2$, prouvant la formation de notre dimère

(voir figure-11).

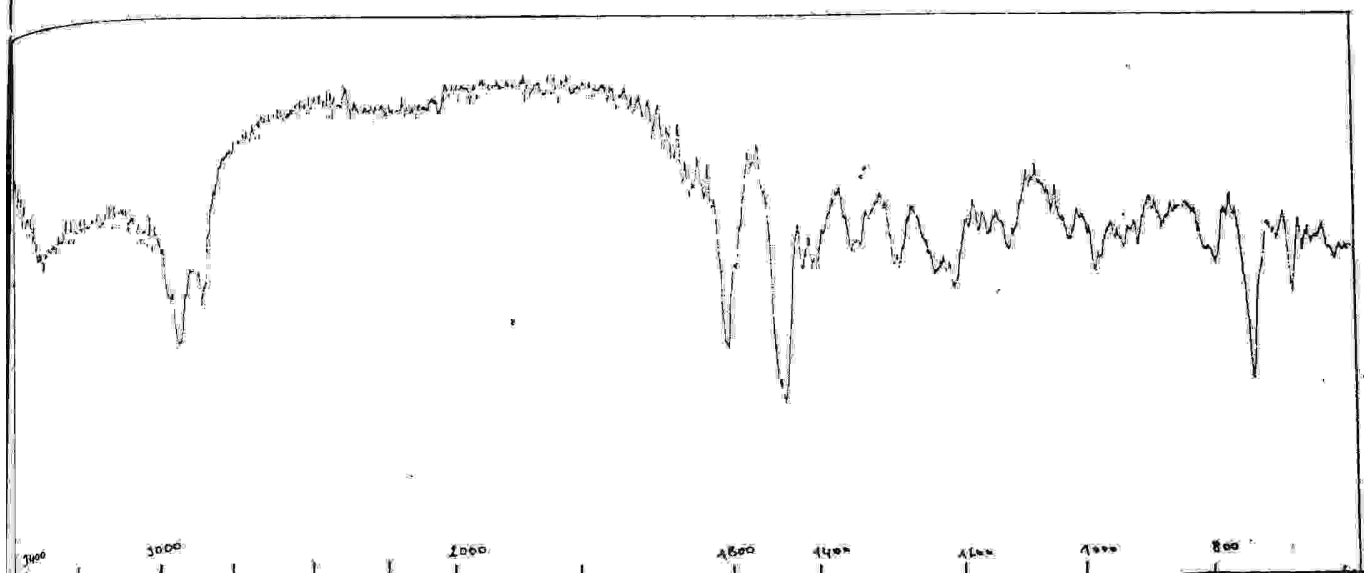


Figure-9 : Spectre infrarouge du composé-6

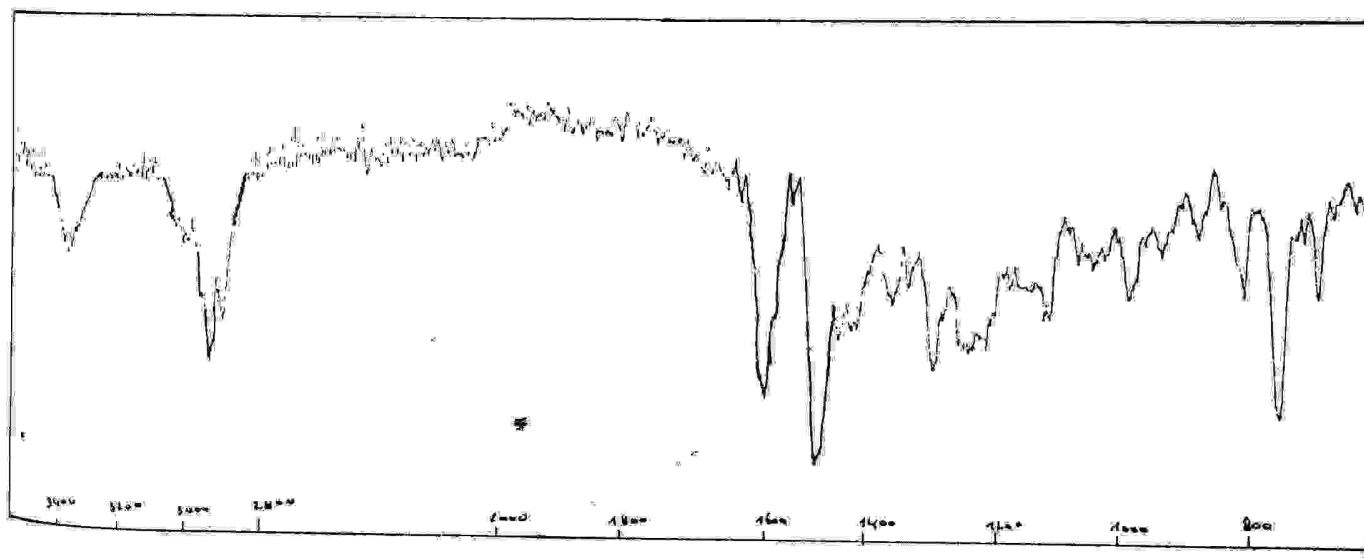


Figure-10 : Spectre infrarouge du composé-7

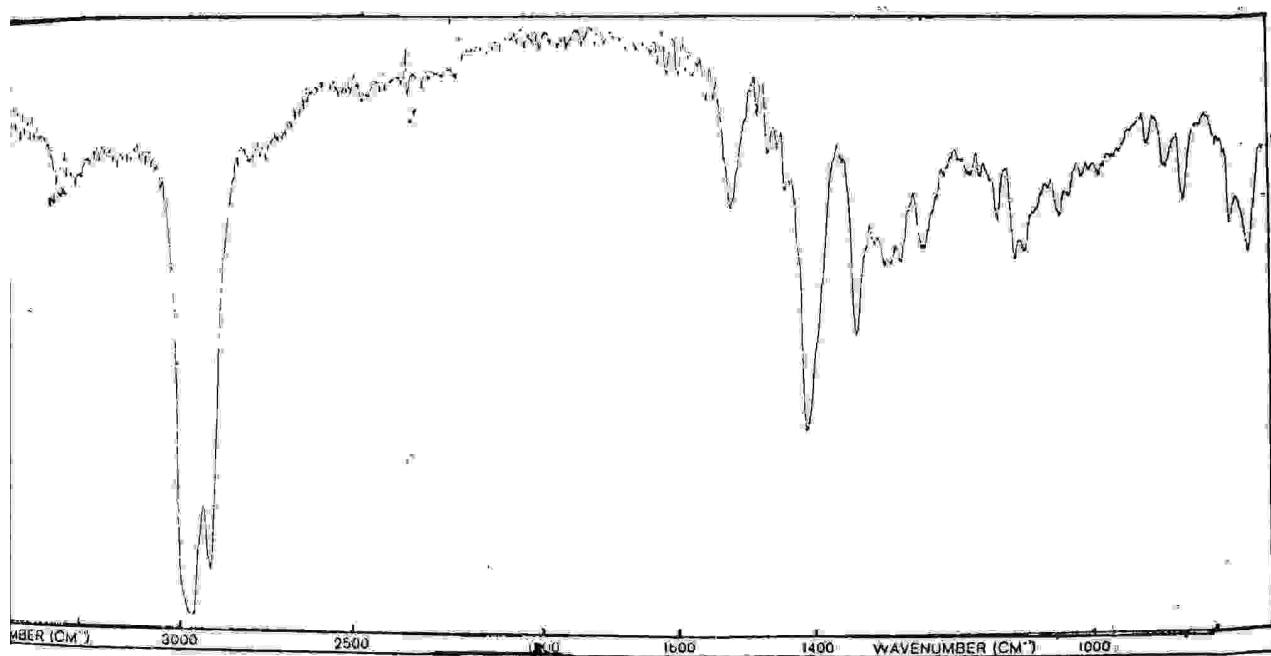


Figure-11 Spectre infrarouge du composé-8

Réaction globale :

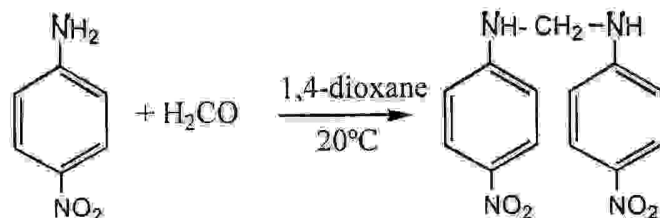


Schéma-11

La formation de N,N' -Bis(4-nitrophényl)-diaminométhane est dû à l'effet d'activation des substituants. Le groupe nitro attire les électrons du noyau phényl par effet inductif, car l'azote du groupe nitro possède une hybridation sp^2 et il est plus électronégatif. Le substituant NO_2 est également attracteur d'électrons par résonance. Ces effets diminuent la réactivité de groupement nitroaniline vis-à-vis l'addition nucléophile sur le groupement carbonyle.

III.2.9-Essai de synthèse de 1,3,5-triazacyclohexane à partir de p-chloroaniline ou d'o-chloroaniline :

- Essai de la réaction entre l'aniline et le chlore (Friedel-Craft) :

Le produit obtenu contient deux composés de facteurs de rétention : 0,580, 0,750. leur point de fusion est compris entre 73-75°C.

Cette réaction est très connue, l'analyse de spectre infrarouge du produit majoritaire qui peut être le 4-chloroaniline, montre l'apparition d'une bande d'absorption située entre 800-600 cm^{-1} caractérisant la liaison C-Cl.

Réaction :

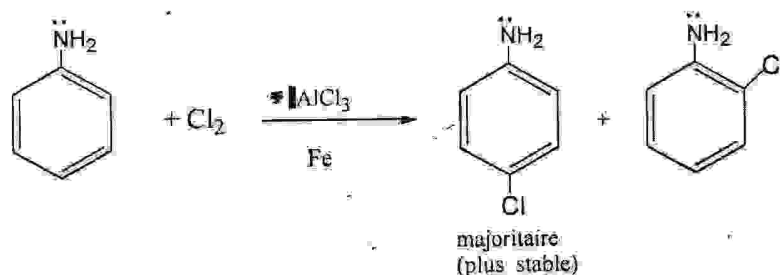


Schéma-12

Cependant la séparation du produit obtenu par la silice 40 dans différents systèmes de solvants de polarité différente a été difficile, pour cette raison on n'a pas effectué la synthèse de 1,3,5-tri(2- ou 4-chlorophényl)-1,3,5-triazacyclohexane.

L'identification structurale des produits obtenus exige l'application d'autres méthodes spectroscopiques nécessaires, en particulier la spectroscopie RMN et la spectrométrie de masse. Cependant les propositions de structure de ces composés ont été basés sur des études bibliographiques.

III.3-Détermination qualitative de l'adsorption des collecteurs organiques cationiques utilisés en flottation :

La détermination qualitative de l'adsorption des collecteurs cationiques à base d'amines sur les surfaces minérales de quartz a été faite par spectroscopie infrarouge, pouvant donner une information directe sur les centres actifs d'adsorption. Pour cela on a procédé à une étude comparative des spectres infrarouges de chaque minéral avant, et après traitement de ce dernier par le collecteur approprié dans les conditions opératoires bien déterminées. Cette étude comparative a permis de déterminer les formes d'adsorption des collecteurs utilisés chimisorption, physisorption, adsorption combinée.

Les spectres infrarouges ont été pris dans l'intervalle $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ et la masse de l'échantillon est de 0,5-2 grammes.

III.4-Synthèse organique de collecteurs cationiques à base d'amines :

Cette partie est consacrée à la synthèse organique de nouveaux collecteurs cationiques : $\text{C}_{21} \text{H}_{24} \text{N}_3^+$; $\text{C}_{22} \text{H}_{26} \text{N}_3^+$; $\text{C}_{24} \text{H}_{30} \text{N}_3^+$; $\text{C}_{21} \text{H}_{21} \text{F}_3 \text{N}_3^+$ à partir d'une réaction de condensation entre arylamines et l'aldéhyde formique CH_2O . Cette réaction est une réaction qui établit une liaison entre les molécules d'arylamines et les molécules d'aldéhydes formiques avec perte en eau en faveur de la formation d'une molécule ayant une grande masse moléculaire qui peut contribuer à la séparation de quartz par flottation.

III.5-Flottation du quartz :

D'après une recherche bibliographique, le quartz flotte bien en milieu neutre ou faiblement basique $\text{pH} = 7,9 - 8,5^{38}$.

Les essais de l'adsorption des collecteurs synthétisés, sur la surface de quartz pur, en milieu faiblement basique crée par la chaux et l'acide phosphorique, ont montré que le quartz possède une activité de flottation nettement apparente en $\text{pH} = 7,9 - 8,5$ par comparaison avec celle du phosphate.

Vu la non disponibilité de l'appareil de flottation au niveau du laboratoire, nous avons essayé d'étudier le phénomène d'adsorption dans des conditions opératoires bien déterminées.

III.6-Etude qualitative de l'adsorption de collecteurs cationiques sur la surface minérale de quartz :

L'étude qualitative de l'adsorption des collecteurs cationiques synthétisés de type 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes par ajout d'une solution de l'acide chlorhydrique à 32% sur la surface minérale de quartz au niveau du laboratoire a nécessité la préparation d'une solution standard (mère) de concentration 1 g/l. On a procédé à plusieurs essais d'adsorption, dans des conditions de concentration, durée d'agitation et de pH déjà définies lors de l'étude de l'adsorption.

Le mode de traitement des échantillons est suivi d'un examen spectroscopique IR.

Le spectre infrarouge de quartz pur (lavé et séché préalablement) possède une large bande d'absorption dans l'intervalle $1280-900\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques des oscillations de valence de la liaison Si-O. Trois raies dans la zone $800-400\text{ cm}^{-1}$ – la bande d'absorption de haute intensité à 779 et 694 cm^{-1} et la bande d'absorption de faible intensité à 488 cm^{-1} , caractéristiques des oscillations de valence de la liaison Si-O-Si et la bande de haute intensité à 460 cm^{-1} caractéristique des oscillations asymétriques de la liaison -O-Si-O (figure-12).

Remarques importantes :

- Il faut tenir en considération dans l'étude comparative entre le quartz pur et le quartz traité par différents collecteurs dans différentes concentrations de la différence en transmittance.
- Le phénomène de désorption est une méthode importante pour confirmer l'existence d'une adsorption.

III.6.a-Etude qualitative de l'adsorption de $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_3^+$ sur la surface de quartz :

Le spectre infrarouge de quartz traité par le collecteur cationique $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_3^+$ de concentration 100 mg/l, on a constaté l'apparition d'un pic à $3415,31\text{ cm}^{-1}$ caractérisant les oscillations valentes des groupes NH^+ , ce qui prouve l'existence d'une adsorption. Les pics de faible intensité dans la zone $1791,55-1617,96\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribués aux oscillations de déformation du groupe NH^+ (figure-13).

L'augmentation de la concentration de ce collecteur jusqu'à 1g/l a permis l'obtention d'une large bande située entre $1500-900\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des liaisons -C-N du

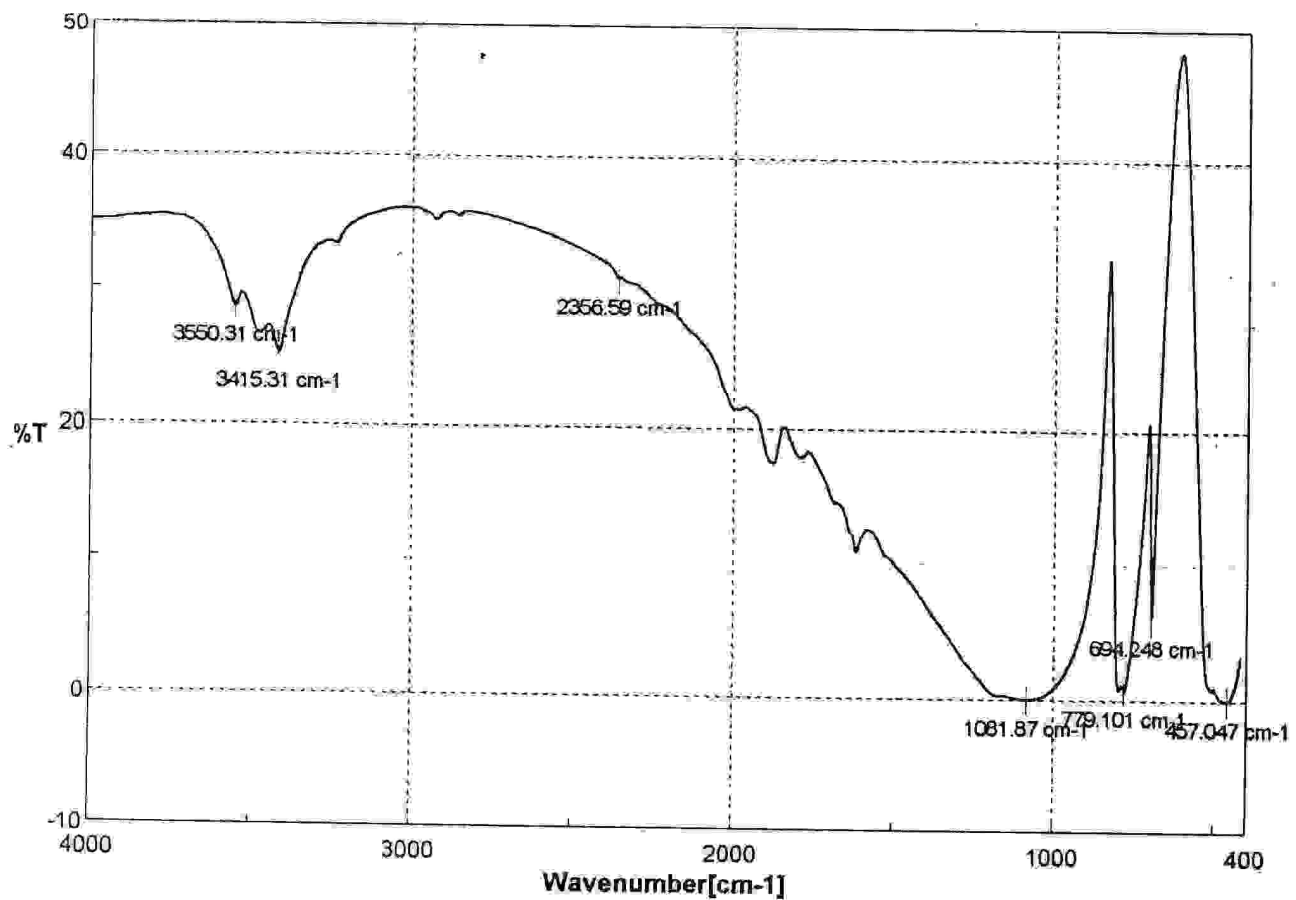


Figure-12 : Spectre infrarouge du quartz pur

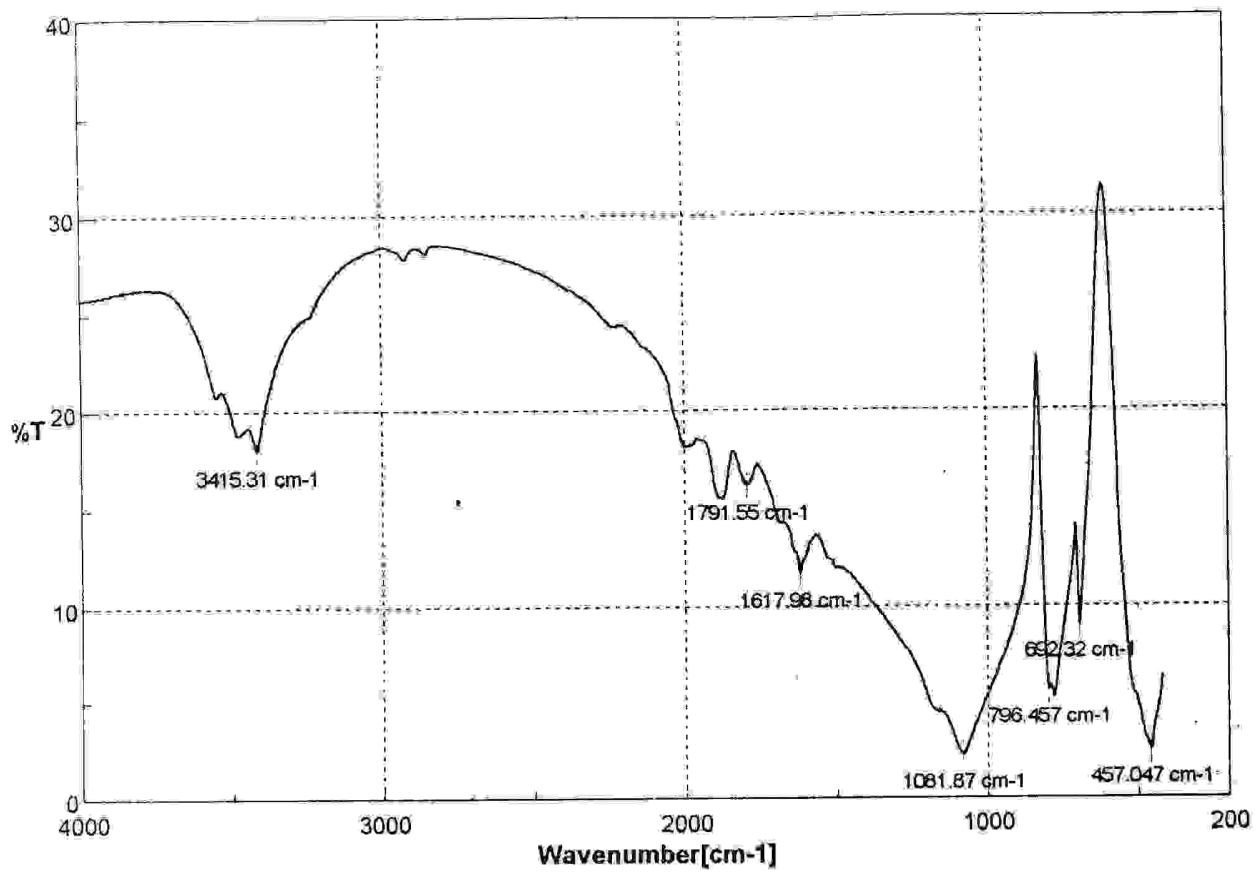


Figure-13 : Spectre infrarouge du quartz 1 (adsorption)
La concentration : 100 mg/l

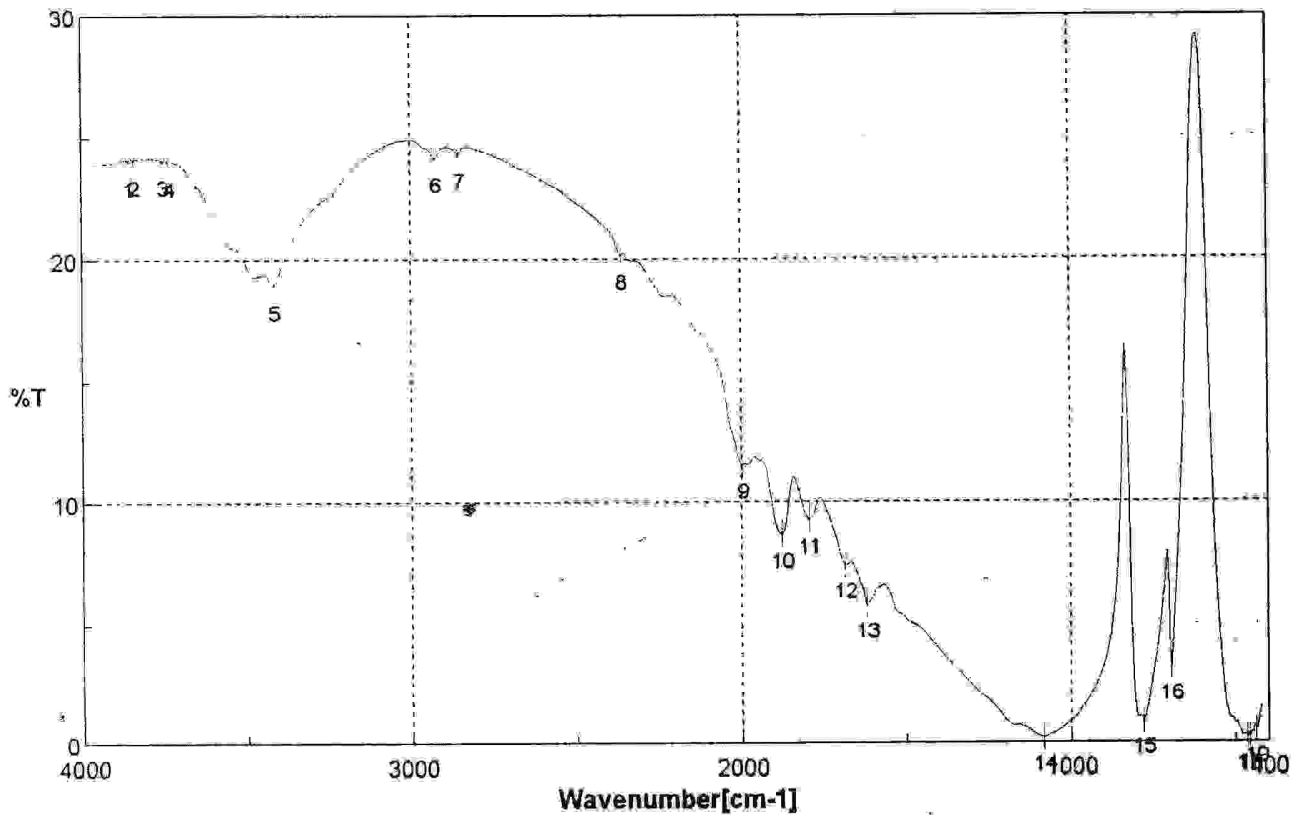


Figure-14 : Spectre infrarouge du quartz 1 (adsorption)
La concentration : 1g/l

cycle 1,3,5-triazacyclohexane, ce qui prouve l'existence d'une adsorption (figure-14).

III.6.b-Etude qualitative de l'adsorption de $C_{22}H_{26}N_3^+$ sur la surface de quartz :

Le spectre infrarouge de quartz traité par le collecteur cationique $C_{22}H_{26}N_3^+$ de concentration 1g/l, a révélé la présence de trois raies de faible intensité dans la zone 3477-3415,31 cm^{-1} , ainsi qu'un pic à 2227,38 cm^{-1} , caractérisant les oscillations valentes des groupes NH^+ et l'existence de fortes liaisons hydrogène intermoléculaires selon les groupes -OH et -NH, ce qui prouve l'existence d'une adsorption (figure-15).

Le spectre infrarouge de quartz traité par le collecteur cationique $C_{22}H_{26}N_3^+$ concentration 1g/ suivi par lavage deux fois avec l'eau distillée chaude (désorption), a révélé la présence des mêmes pics de quartz traité précédemment (figure-16), ce qui prouve la forme ionique d'adsorption .

III.6.c-Etude qualitative de l'adsorption de $C_{21}H_{21}F_3N_3^+$ sur la surface minérale de quartz :

Le spectre infrarouge de quartz traité par le collecteur cationique de concentration 100 mg/l, a révélé la présence des pics à 3452,30 cm^{-1} , caractérisant les oscillations valentes des groupes NH^+ , ainsi qu'un pic de légère intensité à 1083,90 cm^{-1} caractérisant la liaison -C-N du cycle 1,3,5-triazacyclohexane, ce qui prouve l'existence d'une adsorption.

Les raies de faible intensité dans la zone 1872,8-1508,2 cm^{-1} peuvent être attribuées aux oscillations de déformation des groupes NH^+ (figure-17).

Le spectre infrarouge de quartz traité par ce collecteur cationique de concentration 100 mg/ suivi par lavage deux fois avec l'eau distillée chaude (désorption), a permis l'obtention d'un pic à 2237 cm^{-1} caractérisant les oscillations valentes des groupes NH^+ , ainsi qu'un pic de légère intensité à 1614 cm^{-1} caractérisant la liaison -C-N du cycle 1,3,5-triazacyclohexane, ce qui prouve l'existence d'une adsorption ionique (figure-18).

Le spectre infrarouge de quartz traité par le collecteur cationique de concentration 10 mg/l, a révélé la présence de mêmes pics du quartz pur.

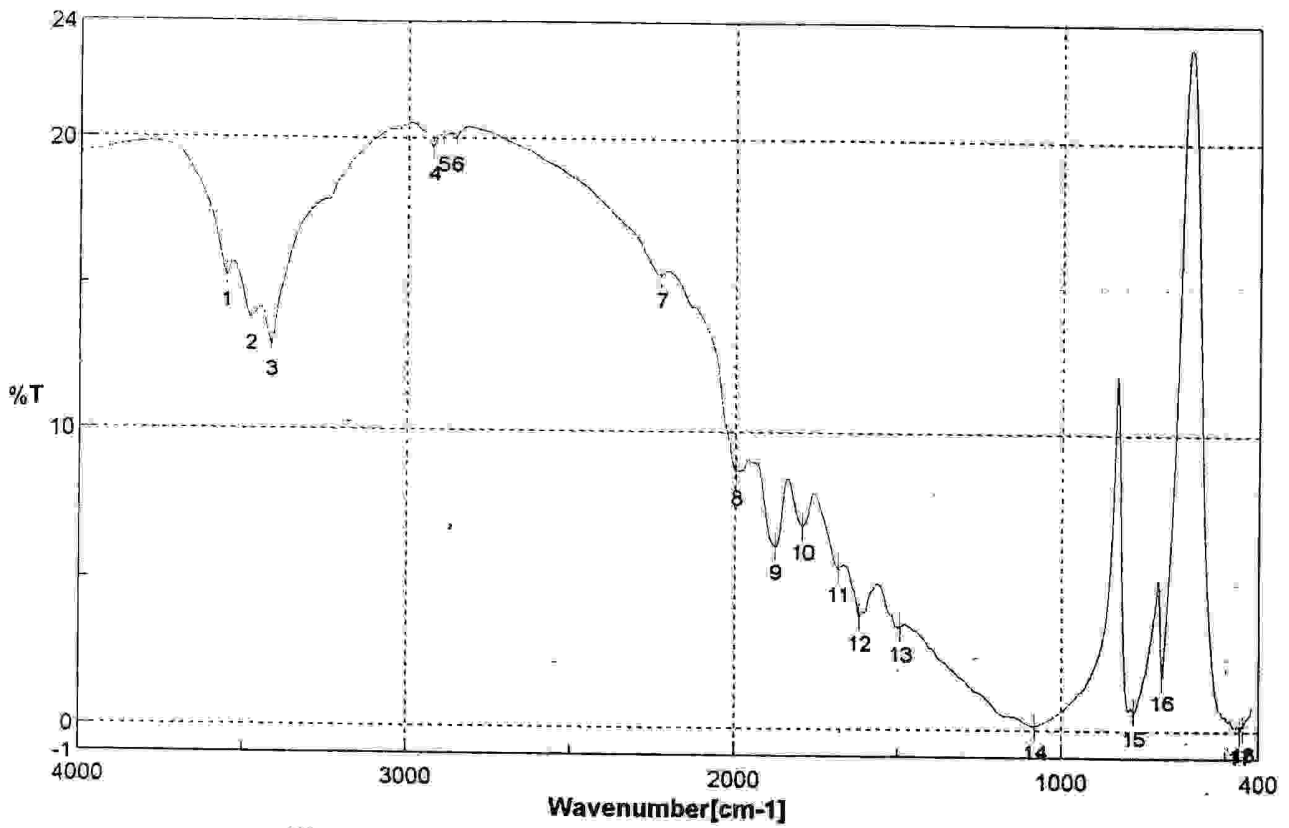


Figure-15 : Spectre infrarouge du quartz 2 (adsorption)
La concentration : 1g/l

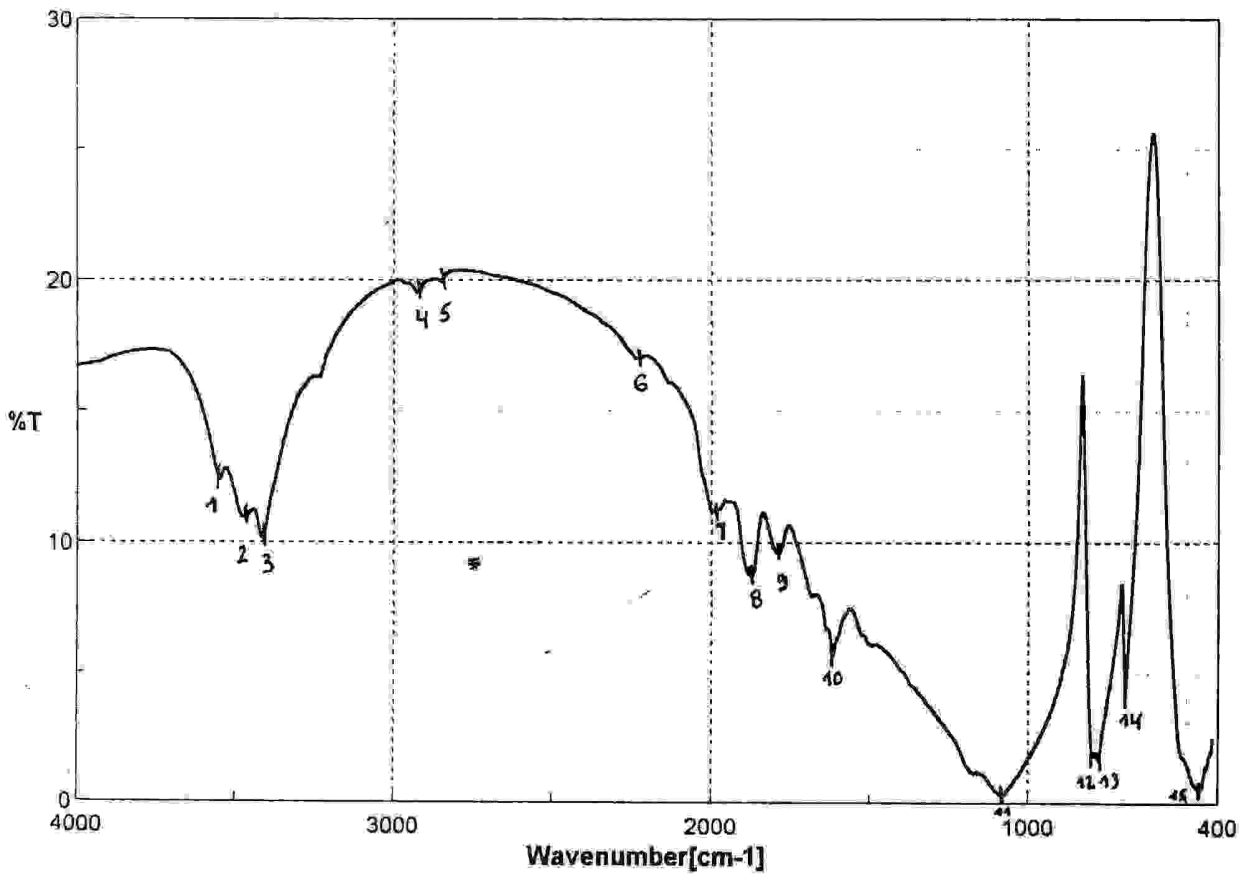


Figure-16 : Spectre infrarouge du quartz 2 (desorption)
La concentration : 1g/l

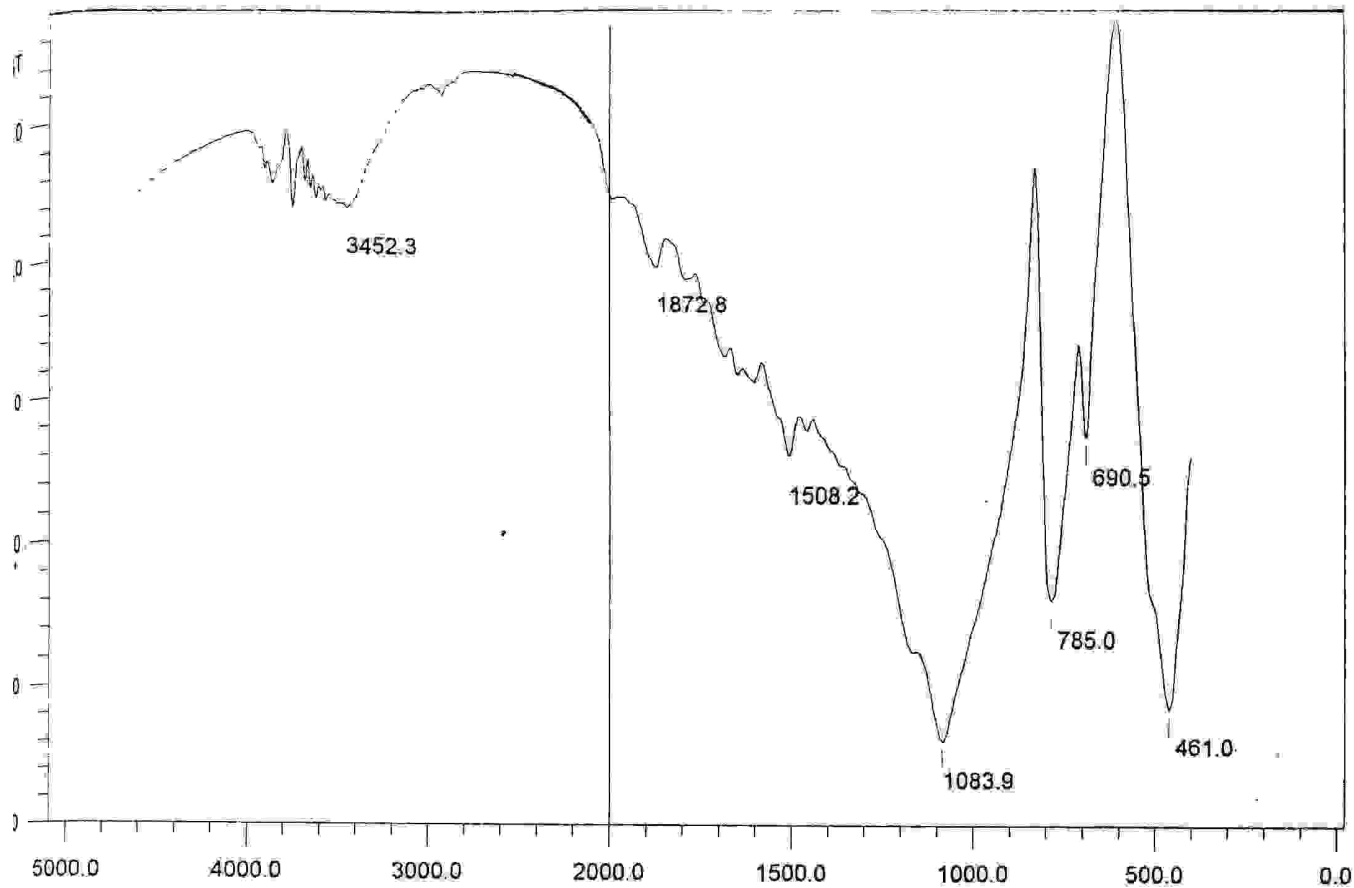


Figure-17 : Spectre infrarouge du quartz 3 (adsorption)
La concentration : 100 mg/l

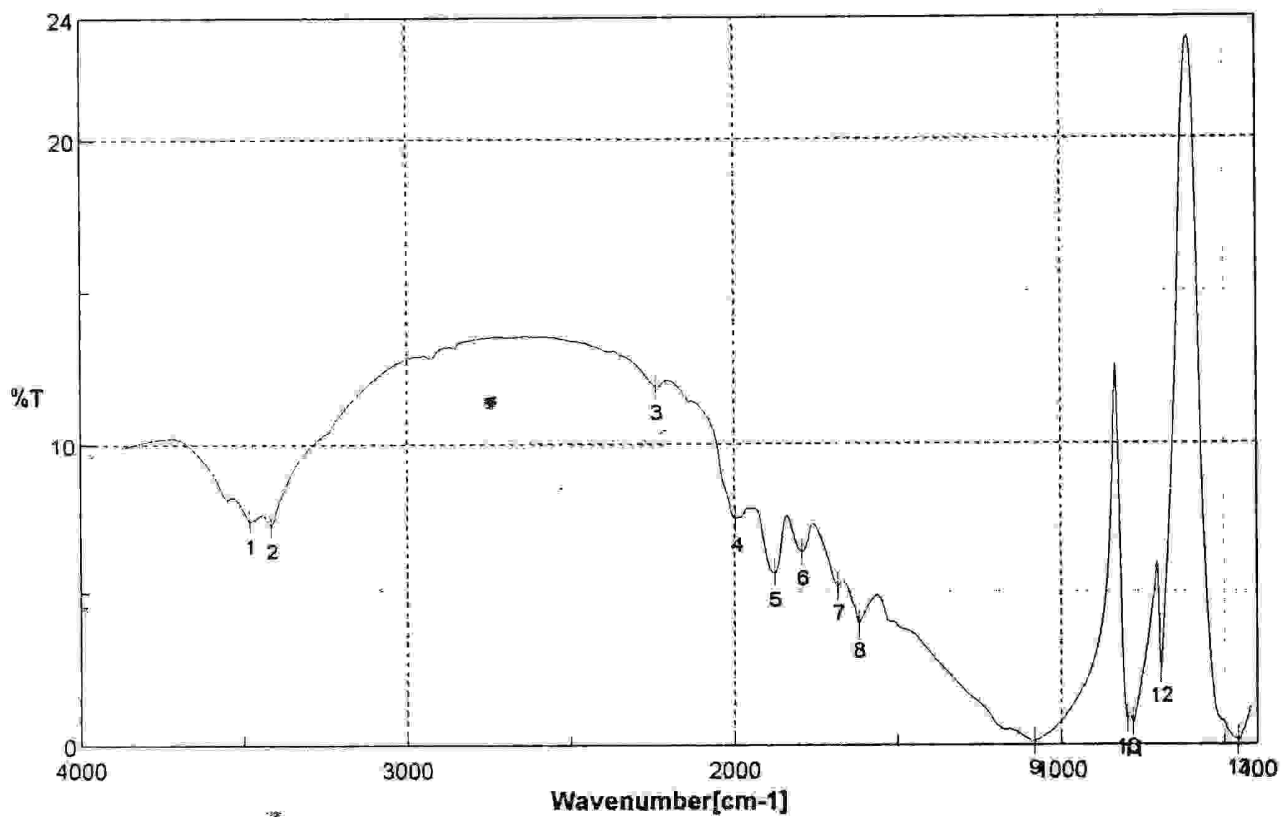


Figure-18 : Spectre infrarouge du quartz 3 (désorption) :
La concentration : 100 mg/l

L'absence des pics caractérisant le groupe NH^+ , sur le quartz traité par ce collecteur de concentration 10 mg/l peut être attribuée à la faible concentration destinée à l'étude de l'adsorption (figure-19).

L'augmentation de la concentration de ce collecteur jusqu'à 1 g/l a révélé la présence d'un pic de faible intensité à $3413,39 \text{ cm}^{-1}$, ainsi qu'un pic à $2237,02 \text{ cm}^{-1}$, caractérisant les oscillations valentes des groupes NH^+ et l'existence de fortes liaisons hydrogènes intermoléculaires selon les groupes $-\text{OH}$ et $-\text{NH}$, ce qui prouve l'existence d'une adsorption (figure-20).

III.6.d-Etude qualitative de l'adsorption du composé-5 sur la surface de quartz:

Sur le spectre infrarouge de quartz traité par le collecteur cationique de concentration 1g/l, on constate deux pics à $2921,63$ et $2850,27 \text{ cm}^{-1}$ (mêmes pics de collecteur utilisé), ainsi qu'un pic de légère intensité à 2237 cm^{-1} caractérisant les oscillations valentes des groupes NH^+ , ce qui prouve l'existence d'une adsorption.

Les raies de faible intensité dans la zone $1791,55$ - $1616,06 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribuées aux oscillations de déformation du groupe NH^+ .

Les deux pics de faible intensité dans la zone $779,1$ et $694,2 \text{ cm}^{-1}$ caractérisent les oscillations valentes de la liaison Si-O-Si , ainsi qu'un pic de haute intensité à $462,8 \text{ cm}^{-1}$ caractérisant les oscillations asymétriques de la liaison $-\text{O-Si-O}$ (figure-21).

L'analyse spectroscopique infrarouge de quartz traité par différents collecteurs utilisés à différentes concentrations lors de l'adsorption, suivi d'un lavage avec l'eau distillée chaude a illustré presque les mêmes bandes d'absorption du quartz traité, prouvant la forme ionique d'adsorption, ce qui peut s'expliquer que l'adsorption des composés 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes sur la surface minérale du quartz est favorisée par l'action de la forme ionique.

III.7-Mécanisme d'interaction de collecteurs cationiques sur la surface minérale du quartz :

Le mécanisme d'interaction des collecteurs cationiques de type 1,3,5-tri(substitués)1,3,5-triazacyclohexanes sur la surface minérale de quartz peut s'expliquer comme suit :

Les collecteurs cationiques agissent sur la surface minérale de quartz pour former une pellicule mince non polaire non réagissante avec les dipôles de l'eau. La formation de cette couche peut être d'origine purement physique (adsorption ionique ou moléculaire) ou chimique par combinaison des ions de collecteurs avec les surfaces minérales non saturées ⁴⁰. L'interaction entre le collecteur cationique et la surface minérale du quartz est confirmée par analyse spectroscopique FTIR.

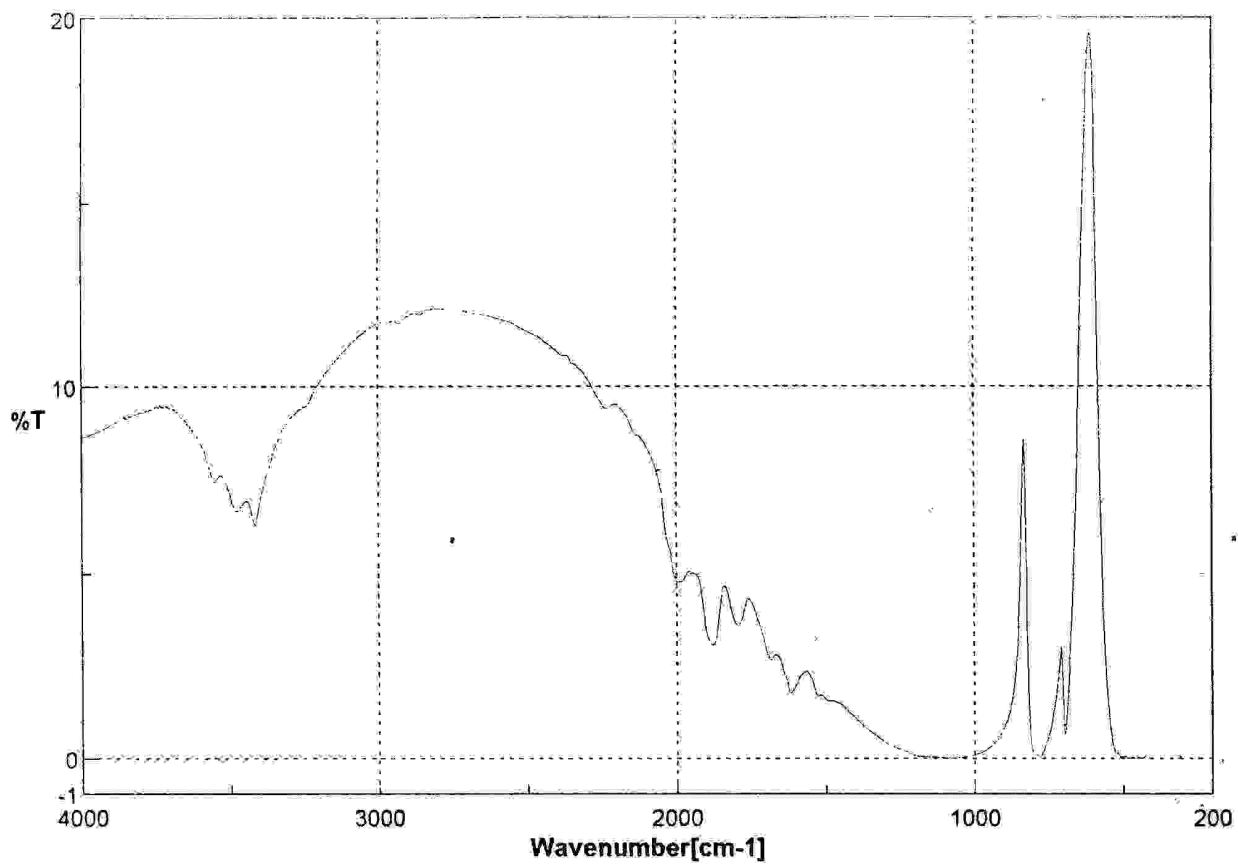


Figure-19 : Spectre infrarouge du quartz 3 (adsorption)
La concentration : 10 mg/l

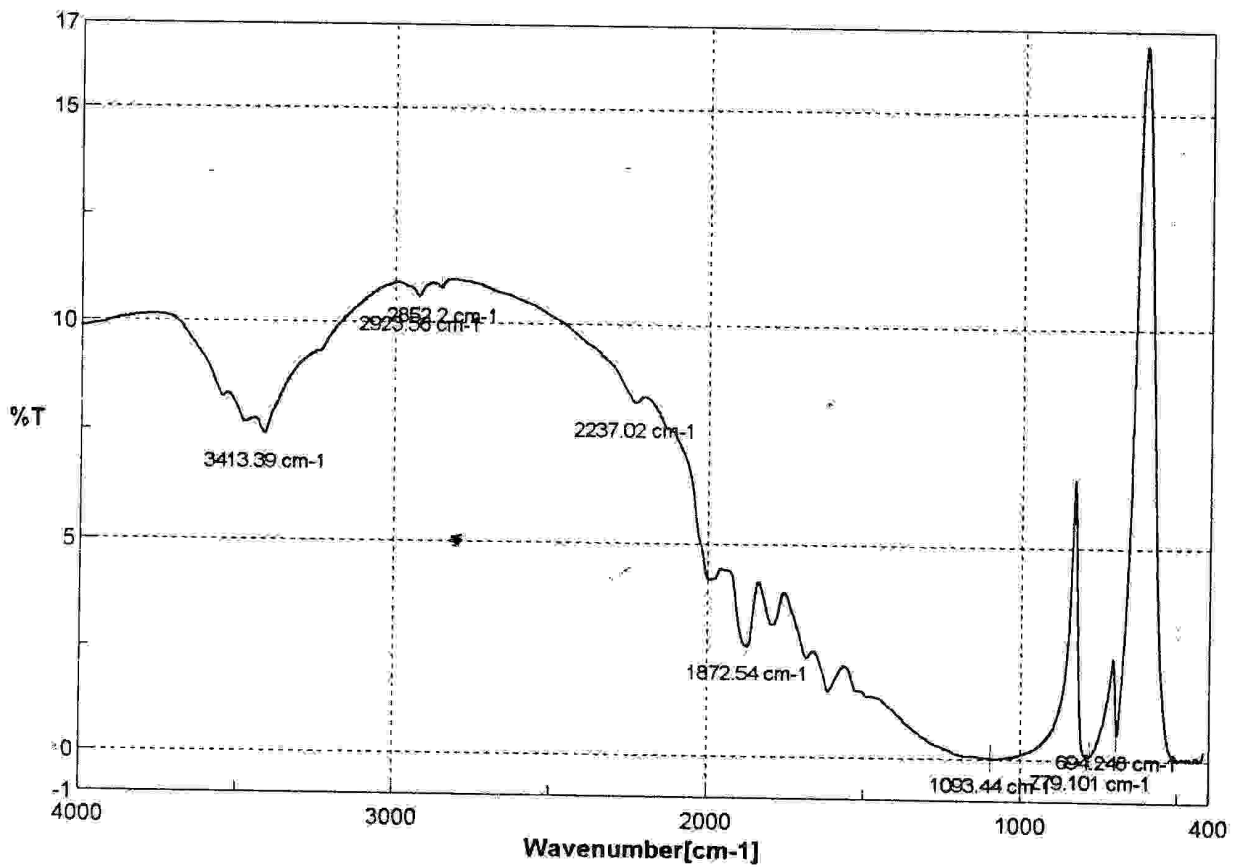


Figure-20 : Spectre infrarouge du quartz 3 (adsorption)
La concentration : 1g/l

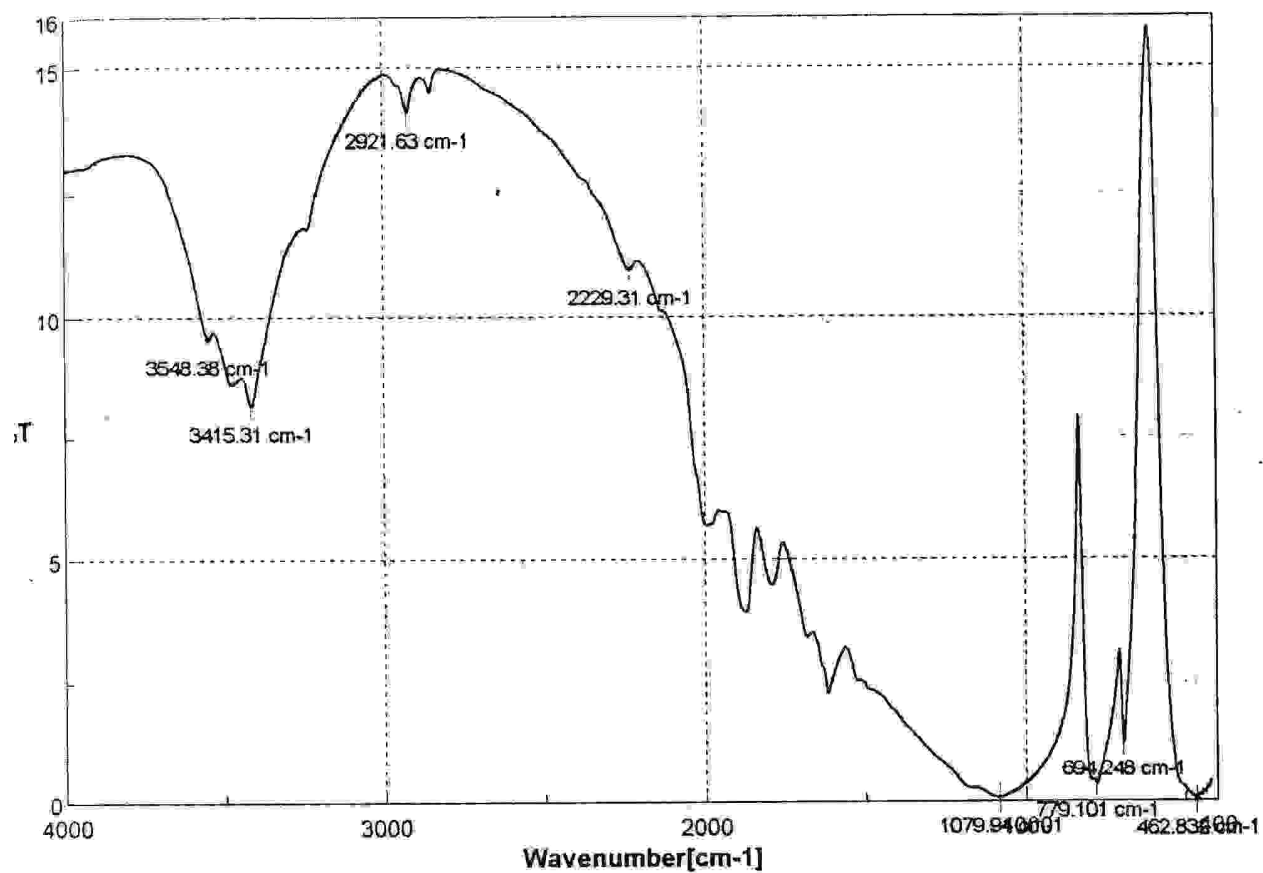


Figure-21 : Spectre infrarouge du quartz 4 (adsorption)
 La concentration : 1g/l

CONCLUSION GENERALE :

Vu l'importance industrielle de l'élimination du quartz rentrant dans la composition minéralogique de minerai de phosphate, on a procédé à la synthèse organique de collecteurs cationiques à partir d'une réaction de condensation d'arylamines et de la formaldéhyde dans des conditions opératoires bien déterminées, tels que la concentration de réactifs, la température et le temps de réaction.

Les produits synthétisés sont caractérisés par les propriétés physiques, tel que le point de fusion et par les méthodes d'analyses spectroscopiques (IR).

Les composés 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes sont les produits majoritaires de la réaction de condensation.

La détermination qualitative de l'adsorption du collecteur de type 1,3,5-tri(substitués)-1,3,5-triazacyclohexanes sur la surface de minerai du quartz par spectroscopie IR a permis de donner une information directe sur la forme d'adsorption (moléculaire ou ionique).

Les produits synthétisés peuvent trouver de multiples utilisations dans la chimie industrielle, notamment pour la flottation du quartz.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE :

1. P. Rivière, Cours de chimie organique, Eyrolles, Paris, (1994), 500.
2. P. Krausz, R. Benhaddou, R. Granet, Introduction à la chimie organique, Dunod, Paris, (1999), 205.
3. Allinger. Gava. J, Chimie organique, partie I et II Paris, (1976), 81, 591, 602, 603.
4. Paul Arnaud, Chimie organique (cours), Dunod, Paris, (1997), 317-318.
5. الدكتور أحمد مدحت إسلام ، أسس الكيمياء العضوية ، الطبعة الأولى ، القاهرة (1996) ، 211-212 ، 402-222.
6. Chimie organique, Office des publications universitaires, Alger, (1986), 24, 305, 313.
7. Ouahes, Chimie organique, Alger, (1986), 142, 305.
8. S. Antonik, Montage de chimie organique, Tome I, S.A, (1996), 178.
9. Paul Arnaud, Chimie organique, (1999), 161, 317, 330.
10. D. Davier, Chimie des hétérocycles aromatiques, (1997).
11. H. T. Clarke, B. Haynes, Chimie organique, (1975), 83-85.
12. J. Roberts, M. Casrio, Chimie organique moderne, (1979), 473, 483, 486, 490.
13. D. Decroocq, E. Dehoffmann, F.C. Thyron, Chimie organique, (1984), 67.
14. Nickel, Chimie organique, (1997), 14.
15. V. Loppinet, Chimie organique, (1996), 219-223.
16. A. Dessart, J. Jodogne, J. Paul, Chimie organique, Bruxelles, (1985), 222, 227, 346.
17. B. Martel, Chimie organique industrielle, Dunod, Paris, (1996), 110.
18. Alan. R. Katvitzhy, FRS, Handbook of heterocyclic chemistry, (1985).
19. C. Sundberg, Chimie organique avancée, Paris, (1996), 145 ; 531, 132.
20. H. Harold, I. Marie. Conia, Introduction à la chimie organique, Masson, Paris, (1997).
21. الدكتور عيسى عبد الله ملوحي، الكيمياء العضوية، طرق التصنيع وآلياتها، (1990) ، 22، 213، 271.
22. L. Stella, Angew. chem Int. Edn. Engl, (1983), 22, 337.
23. P. Barangr et J. Levisalles, *Bull*, Soc. Chim. France, (1957), 704.
24. B. T. Golding and I. K. Nassereddine, J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I, (1985), 2011.
25. K. Krzysztof, I. Pawel and K. Barbara, Pol. J. Chem; Chem. Abs; (1984), 58, 103, 251.
26. A. Bouchemma, Synthesis and conformation of azacyclohexanes, PhD Theses, University of Glasgo, UK, (1990).
27. ستانلي باين، جورج س. هاموند، الكيمياء العضوية، الطبعة الرابعة، (1994) ، 334 ، 355، 366.
28. Braillan, lasne, Ripoll, and Denis, Nouveau J. chem. 6, (1982), 121.
29. B. Tollens, Ber. Chem; (1884), 17, 657.

30. E. Paterno, *Gazz. Chem. Ital.*; (1884), 14, 351.
31. P. LASZLO, *Résonances de la synthèse organique*, Paris, (1993), 15.
32. R. D. Kohn, M. Hauff, S. Mihan, D. Lilge, *Chem. Comm. triazacyclohexane complexes of chromium as highly active homogeneous model systems for the Philips catalyst*, (2000), 1927-1928.
33. G. Kociok-Kohn, S. Grim, P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem, Selective Trimerisation of α - Olefins with Triazacyclohexane complexes of chromium as catalysts*, vol 112, (2000), 4519-4521 and *Angew. Chem ; Int. Ed. Engl*, vol 39 (2000), 4337-4339.
34. R. D. Kohn, M. Hauff, G. Kociok-Kohn, A. C. Filippou, *Synthesis and characterisation of the cobalt (II) Methoxide Cove $CO_3 (OMe)_4$* . *Inorg. Chem. Vol 36*, (1997), 6064-6069.
35. *Synthesis and structures of 1,3-substitued-1,5,9-triazacyclo-7.31.05.13-tridecanes and their copper II chloride complexes*, R.D.Kohn, G.Seifert, G. Kociok-Kohn, *chem. Ber.129*, (1996) , 21-24 .
36. D. Kohn, G. Kocioc-Kohn, M. Hauf, *Organometallic chemistry*, (1995), 303.
37. M. Bouhenguel, 5^{ème} . congrès de la société Algérienne de chimie, Béjaia, Mai, (1999).
38. *Techniques de l'ingénieur, Flottation, Mécanismes et réactifs*, France, A5-350, 1-5.
39. (1990) الدكتور نصر الحايك يدخل إلى كيمياء السطوح،
40. *Mémoire d'ingénieur, Préparation et synthèse de 1,3,5-Triphényl-1,3,5-Triazacyclohexane et leur application dans la séparation sélective des minéraux*, (1999).
41. M. Gaykazyan, *Interactions interfaciales, Fondements physico-chimiques en théorie de flottation*, Moscou, (1983), 22-50.
42. Choubov. L. Y, Ivankov. S. I, *Réactifs de flottation dans les procédés d'enrichissement des ressources minérales*, Tome 1, Mouscou, (1999 , 53-66.
43. Abramov. A .A, Ribakov.V.▼, *Enrichissement des minéraux de métaux nobles et rares dans les pays d'Asie, d'Afrique et Amérique latine*, Moscou, (1991), 108-140.
44. Skoof, West, Holler, *Chimie analytique*, Deboeck université, (1997), 592.
45. Alder H. H, Kerr, P. F, *Infrared, absorption frequency trends for anhydrous normal ' Amer-Mineral'*, (1963), 48.
46. Keller. W.D, Spotts I. H, Biggs, D. L, *Infrared spectra of some peak forming minerals*, *Amer.Jours, Sc*, (1952), 40.

47. D. Landolt, Corrosion et chimie de surface de métaux, (1997), 83.
48. M. Gaykazyan, Méthodes de recherche en procédé de flottation, Moscou, (1990), 40-45.
49. Melik. Gaykazian VI. Bases physico-chimiques en théorie de flottation. Mouscou, (1983), 22-50.
50. Abramov. A, Flottation, Partie I, Mouscou, (1976), 37-40.
51. N. Melkemi. Mémoire de magistère, Synthèse organique des acides gras fractions C₁₀-C₁₆ à partir de l'huile de paraffine et leur application en flottation des carbonates, (2001).
52. C.S.G. Philipps, R.T.P. Williams, Chimie minérale, Dunod, France, (1971), 189,191.
53. Leseay, Smart, E. Moore, Introduction à la chimie du solide, Masson, (1997), 295.
54. M. Barrow, Chimie physique Tome 2, (1976), 491, 492.
55. A. Parfenoff, C. Pomerol, J. Toueng, Les minéraux en grains, méthodes d'études et détermination, Paris, (1970), 484-485.
56. M. Hamon, F. Pellerin, M. Guernet et G. Mahuzien, Chimie analytique Méthodes spectrales et analyses organiques, Tome 3, Masson, Paris, (1990), 70.
57. A. Bacon, Inc, Techniques and experiments for organic chemistry, (1979), 121-123.
58. M. Blanchard, B. Fosset, F. Guyot, L. Julien, Chimie organique expérimentale, (1997), 46-48.
59. A. Fuxa, T. Pelletier et C. Policar, Synthèse organique, Une approche expérimentale, Masson, Paris, (1996), 11-25.
60. M. Chavane, A. Jullien, G. Odermatt, Chimie organique expérimentale, Hermann, Paris, (1986), 231-235.
61. F. Rouesac et A. Rouesac, Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Masson, Paris, (1994).
62. N. Cheymol et H. Hoff, La microchimie, Techniques et Expériences, Deboeck et Lacier, Paris, (1999), 110-112.
63. الدكتور أحمد مدحت إسلام ، أسس الكيمياء العملية، الطبعة الأولى، القاهرة، (1998)، 355.

ملخص

تلعب المجمعات العضوية الايونية الموجبة من النوع 5،3،1- ثلاثي (مستبدل) -5،3،1- تريازا سيكلوهكسان دورا هاما في الكيمياء الصناعية وخاصة لفصل معدن الكوارتز الذي يدخل في التركيبة المعدنية للفوسفات. و لهذا الغرض يتمحور موضوع بحثنا حول الاصطناع العضوي للمجمعات الايونية الموجبة انطلاقا من الأمينات الأولية التي تعرف تطبيقات عالمية واسعة في مجال الطفو لمعدن الكوارتز.

تفاعل التكاثر للأمينات العطرية الأولية المختلفة مع الفورمالديهيد أعطى النتائج التالية :

1- 5،3،1- ثلاثي فينيل - 5،3،1- تريازا سيكلوهكسان بمردود 80 % و قد تم فصله بواسطة كروماتوغرافيا العمود.

2- 1- (ميثيل -2- فينيل) - 5،3،1- ثنائي فينيل - 5،3،1- تريازا سيكلوهكسان بمردود 39 %.

3- 5،3،1- ثلاثي (4- فليوروفينيل) - 5،3،1- تريازا سيكلوهكسان بمردود 81 %.

4- 1- (4- فليورو- فينيل) - 5،3،1- ثنائي فينيل - 5،3،1- تريازا سيكلوهكسان أو 3،1- ثنائي

(4- فليوروفينيل) - 5- فينيل - 5،3،1- تريازا سيكلوهكسان بمردود 53 %.

و حضرت هذه المركبات العضوية بواسطة تفاعل تكاثر الأمينات الأولية مع الفورمالديهيد تحت شروط عملية مدروسة ومحددة من درجة حرارة، تركيز الكاشف المستعمل و مدة الرج.

تتطلب عملية فصل الكوارتز تحضير مجمعات عضوية ايونية موجبة انطلاقا من المجمعات المحضرة سابقا بإضافة محلول الهيدروكلوريك بنسبة 32 %.

دراسة ظاهرة الامتزاز لمختلف المجمعات الكاتيونية على السطح المعدني للكوارتز تحت شروط محددة من تركيز المجمع الايوني الموجب ، مدة الرج ووسط التفاعل سمحت بتحديد شكل الامتزاز أيوني أو جزئي.

و قد تمّ تشخيص المركبات المحضرة بالاعتماد على خواصها الفيزيائية من جهة مثل درجة

الانصهار و من جهة أخرى باستعمال التحاليل الطيفية مثل طيف الأشعة تحت الحمراء .

و قد تمّ تشخيص المركبات بعد دراسة ظاهرة الامتزاز بواسطة التحليل الطيفي الأشعة تحت الحمراء.

الكلمات المفتاحية :

الأمينات، المركبات 5،3،1- ثلاثي (مستبدل) - 5،3،1- تريازا سيكلوهكسان، المجمعات الايونية

الموجبة وطيف الأشعة تحت الحمراء.