



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Canadian Theses Service

Service des thèses canadiennes

Ottawa, Canada
K1A 0N4

NOTICE

The quality of this microform is heavily dependent upon the quality of the original thesis submitted for microfilming. Every effort has been made to ensure the highest quality of reproduction possible.

If pages are missing, contact the university which granted the degree.

Some pages may have indistinct print especially if the original pages were typed with a poor typewriter ribbon or if the university sent us an inferior photocopy.

Reproduction in full or in part of this microform is governed by the Canadian Copyright Act, R.S.C. 1970, c. C-30, and subsequent amendments.

AVIS

La qualité de cette microforme dépend grandement de la qualité de la thèse soumise au microfilmage. Nous avons tout fait pour assurer une qualité supérieure de reproduction.

S'il manque des pages, veuillez communiquer avec l'université qui a conféré le grade.

La qualité d'impression de certaines pages peut laisser à désirer, surtout si les pages originales ont été dactylographiées à l'aide d'un ruban usé ou si l'université nous a fait parvenir une photocopie de qualité inférieure.

La reproduction, même partielle, de cette microforme est soumise à la Loi canadienne sur le droit d'auteur, SRC 1970, c. C-30, et ses amendements subséquents.

Intercalation de dérivés d'acides aminés dans la Montmorillonite

par Sylvie LATIEULE

Thèse présentée à l'Ecole des Etudes Supérieures et de la Recherche de
l'Université d'Ottawa pour l'obtention du grade de
MAITRISE DE CHIMIE

Directeur de recherche
D^C.DETELLIER

Février 1991



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Canadian Theses Service Service des thèses canadiennes

Ottawa, Canada
K1A 0N4

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-315-68069-5

Canada



UNIVERSITÉ D'OTTAWA
UNIVERSITY OF OTTAWA

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le D^rC.Detellier pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et permis de bénéficier de ses enseignements au travers d'un projet de recherche passionnant.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont pu m'aider dans l'accomplissement de mon projet: membres permanents du département, étudiants, professeurs. Je remercie donc le D^rRoy pour avoir mis à ma disposition un spectromètre UV et un lyophilisateur, le D^rConway pour la microscopie électronique à balayage, les micrographes ayant été réalisés par J.P.McCaffrey, et le D^rChao (Université Carleton) ainsi que son collaborateur R.Conlon pour la diffraction de rayons X.

Cette recherche a été rendue possible grâce au support financier de l'I.C.S.T. (Institute for Chemical Science and Technology).

RESUME

La Montmorillonite-sodium est une argile gonflante de la famille des Smectites qui présente la propriété de pouvoir échanger les cations sodium, situés dans ses espaces interlamellaires. Grâce à cette propriété, nous avons pu concevoir des argiles organiques, par association entre de la Montmorillonite-sodium avec des cations organiques dérivés d'acides aminés et fonctionnalisés par estérification. Ces nouveaux matériaux ont été caractérisés par détermination des isothermes d'adsorption et de désorption des cations organiques et sodium, respectivement, ainsi que par mesure des espaces interlamellaires des argiles organiques par diffraction de rayons X. Parmi les applications possibles de ces nouveaux matériaux, on peut citer la résolution de mélanges de gaz par chromatographie en phase gazeuse. Une étude menée sur la séparation de mélanges CO₂, CH₄, O₂, N₂, en utilisant différents supports, a été interprétée en termes de taille et forme de cavités créées au niveau de l'argile, comparées aux molécules de gaz. Autre application, la résolution de mélanges racémiques d'acides aminés a été investiguée en chromatographie en phase liquide.

TABLE DES MATIERES	Pages
LISTE DES FIGURES	i
LISTE DES TABLEAUX	ii
NOTATIONS / ABREVIATIONS	iii
INTRODUCTION	1
I) ARGILES / ARGILES ORGANIQUES	5
I-1) <u>GENERALITES</u>	5
I-1-1) STRUCTURE DES ARGILES	5
I-1-2) ELEMENTS DE SEDIMENTOLOGIE	8
I-2) <u>MONTMORILLONITE</u>	9
I-3) <u>ARGILES ORGANIQUES ET ORGANOMETALLIQUES</u>	12
II) CONCEPTION DE NOUVELLES ARGILES ORGANIQUES	18
II-1) <u>L'ARGILE</u>	18
II-2) <u>LES CATIONS ORGANIQUES</u>	22
II-2-1) RETROSYNTHESE	23
II-2-2) ESTERIFICATION A	24
II-2-3) QUATERNARISATION B	26
II-2-4) CONCLUSION	27
II-3) <u>LES ARGILES ORGANIQUES</u>	28
III) CARACTERISATION	30
III-1) <u>ISOTHERMES D'ADSORPTION DES CATIONS ORGANIQUES</u>	31
III-1-1) RMN 1H	31
III-1-2) METHODE COLORIMETRIQUE	34
III-1-3) RESULTATS / MODELISATION	36

III-2) <u>ISOTHERMES DE DESORPTION DES CATION SODIUM</u>	48
III-2-1) SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE ELECTRODE SPECIFIQUE DU SODIUM	48
III-2-2) OBTENTION DE DROITES D'ETALONNAGE	50
III-2-3) RESULTATS	50
III-3) <u>DIFFRACTION DE RAYONS X</u>	60
III-3-1) PRINCIPE	60
III-3-2) ELUCIDATION D'UN SPECTRE	64
III-3-3) RESULTATS ET INTERPRETATION	69
III-4) <u>CONCLUSION</u>	71
IV) APPLICATIONS CHROMATOGRAPHIQUES	73
IV-1) <u>CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE</u>	73
IV-1-1) DEFINITION DES PARAMETRES k ET α	73
IV-1-2) SUPPORT CHROMATOGRAPHIQUE	74
IV-1-3) RESULTATS	76
IV-1-4) INTERPRETATION	76
IV-1-5) CONCLUSION	81
IV-2) <u>CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE</u>	83
IV-2-1) PREPARATION DES SUPPORTS	83
IV-2-2) MELANGES ETUDIES	83
IV-2-3) RESULTATS	85
IV-2-4) CONCLUSION	88
CONCLUSION GENERALE	89
PARTIE EXPERIMENTALE	91
REFERENCES	103

LISTE DES FIGURES (pages)

- 1-(3) Environnement des invités au niveau des cavités
- 2-(4) Profil des recherches entreprises
- 3-(9) Terminologie
- 4-(10) Arrangement des atomes constitutifs d'un feuillet 2:1
- 5-(14) Orientation du complexe alcyne-Rhodium triphénylphosphine dans les espaces interlamellaires de l'Hectorite
- 6-(13) Photoproduction d'hydrogène catalysée par une argile organométallique Re(I)
- 7-(17) Représentation des complexes Cu/L-Lysine/acides aminés
- 8-(20)a) Micrographes de Montmorillonite- Na^+ (perpendiculairement à l'empilement)
(21)b) Micrographes de Montmorillonite- Na^+ (parallèlement à l'empilement)
- 9-(23) Rétrosynthèse
- 10-(28) Répartition des cations organiques dans les espaces interfoliaires
- 11-(30) Dépendance de l'orientation des cations avec la densité de charge
- 12-(32) Exemple de détermination d'un point de la droite d'étalonnage, méthode RMN¹H
- 13-(33) Droite d'étalonnage (méthode RMN¹H)
- 14-(35) Droites d'étalonnage (méthode colorimétrique)
- 15-(37) Allure des isothermes d'adsorption
- 16-(40-46)a)b)c)d)e)f)g) Isotherme d'adsorption de cation organique
- 17-(47) Isothermes d'adsorption des cations organiques
- 18-(48) Principe d'utilisation d'une électrode spécifique du Na^+
- 19-(51) Droites d'étalonnage (électrode spécifique)
- 20-(52-58)a)b)c)d)e)f)g) Isotherme de désorption du cation sodium
- 21-(59) Importance de la dialyse dans la purification
- 22-(61) Spectre d'émission des rayons X
- 23-(62) Principe de la diffraction de rayons X

- 24-(63)Diffractomètre
- 25-(64)Spectre de diffraction d'une argile lamellaire (échantillon orienté)
- 26-(66)Figure de diffraction d'une argile organique
- 27-(67)Figure de diffraction de la Montmorillonite- Na^+ purifiée
- 28-(68)Utilisation de la diffraction de Rayons X pour le controle de la purification
- 29-(70)Orientation des cations organiques dans les espaces interlamellaires
- 30-(72)Surface des argiles perçue par les cations au niveau des espaces interlamellaires (Alchemy)
- 31-(74)Chromatogramme
- 32-(75)Support chromatographique
- 33-(77)Site disponible pour chaque cation organique
- 34-(80) O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 dessinés sur Alchemy
- 35-(84)Micrographes d'argiles organiques
- 36-(86)Séparation d'un mélange DL-proline utilisant un support L-LEU-Et
- 37-(87)Séparation d'un mélange DL-phénylalanine utilisant un support L-PHE-Et
- 38-(100)a)Sédigraphe de la Montmorillonite brute b)Sédigraphe de la Montmorillonite purifiée.

LISTE DES TABLEAUX (pages)

- 1-(7)Classification des argiles
- 2-(18)Composition de la Montmorillonite- Na^+ en %
- 3-(26)Comparaison des performances de différents solvants
- 4-(29)Cations sélectionnés pour être incorporés dans l'argile
- 5-(39)Constantes d'équilibre K et CECapparentes
- 6-(59)Comparaison du taux de sodium désorbé et du taux de cations adsorbés en mmoles/g
- 7-(69)Détermination de d001 et c
- 8-(76)Détermination des taux de rétention de CH_4 et CO_2 et rétention relative
- 9-(78)Evaluation de la taille des cavités pour les différents supports
- 10-(79)Dimension des molécules O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2

NOTATIONS / ABREVIATIONS

α	constante de sélectivité ou rétention relative
c	espace interfoliaire ou interlamellaire
CEC	Capacité d'Echange Cationique
CECapp	CECapparente
CI	Contre-Ion
d001	unité structurale
d001moy	d001moyen
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
FAB	Fast Atomic Bombardment
k	taux de rétention entre les deux phases stationnaire et mobile
K	constante d'équilibre
[N ⁺]	concentration des cations organiques en solution
[N ⁺] ₀	concentration initiale des cations organiques
[N ⁺ -Mont]	quantité de cations adsorbés par l'argile
[Na ⁺]	concentration des ions sodium en solution
[Na ⁺ -Mont]	quantité de cations désorbés par l'argile
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
s	solubilité
S	surface d'argile disponible par cation
S _c	surface occupée par un cation
S _i	surface interne de l'argile
THF	tétrahydrofuranne
t _R	temps de rétention
UV	Ultra-Violet
V	Volume

INTRODUCTION

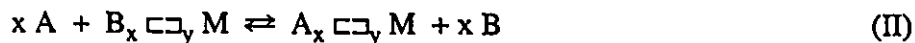
Les composés d'intercalation regroupent une grande variété de systèmes constitués d'une matrice appelée "hôte", possédant des sites de fixation où vont s'établir des molécules appelées "invités"^{1,2}. La matrice solide conserve sa structure au cours de l'intercalation des invités qui se produit suivant un processus réversible.

Cette intercalation peut être définie de façon très générale par deux mécanismes différents.

Lorsque les invités sont insérés au niveau de sites vacants de la matrice, le processus peut être décrit par le mécanisme I représenté ci-dessous où A représente l'invité, M l'hôte et □□ les sites vacants:

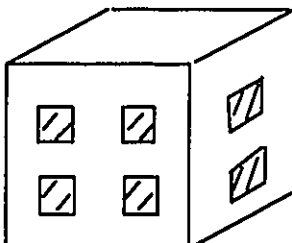


L'intercalation peut s'opérer par échange dans le cas où la matrice possède déjà des molécules invités mobiles. Le mécanisme II mis en jeu est décrit ci-dessous:



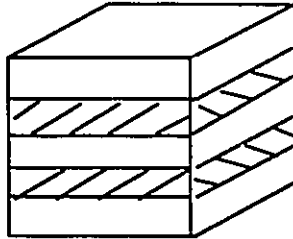
En ce qui concerne les matrices, suivant leur structure elles sont classées dans différentes catégories.

Le terme de matrices tridimensionnelles est consacré aux structures comportant des réseaux de canaux connectés ou isolés que l'on peut schématiser ainsi:



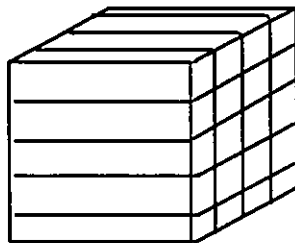
Dans ce cas, les molécules invitées doivent s'adapter à la matrice, c'est à dire posséder des dimensions qui leur permettront de rentrer dans les cavités. A titre d'exemple, on peut citer les Zéolites^{3,4}, qui sont des aluminosilicates dont les diamètres des pores sont aux dimensions moléculaires. (Dans le cas des Zéolites A et Y, ils ont été évalués à 4.2Å et 7.4Å)

Les matrices à deux dimensions correspondent au cas de matériaux possédant une structure lamellaire comme certaines argiles. Elles peuvent être schématisées de la façon suivante;



Comparés au cas précédent, ces systèmes présentent l'avantage d'une plus grande flexibilité vis à vis de molécules invitées. En effet, l'espace interlamellaire où sont localisés des sites d'intercalation, peut s'accroître considérablement (jusqu'à 50Å) afin d'accueillir des molécules de tailles diverses. L'hôte s'adapte aux invités.

Le cas d'un réseau unidimensionnel, correspondant à des structures en chaînes, peut être représenté ainsi:



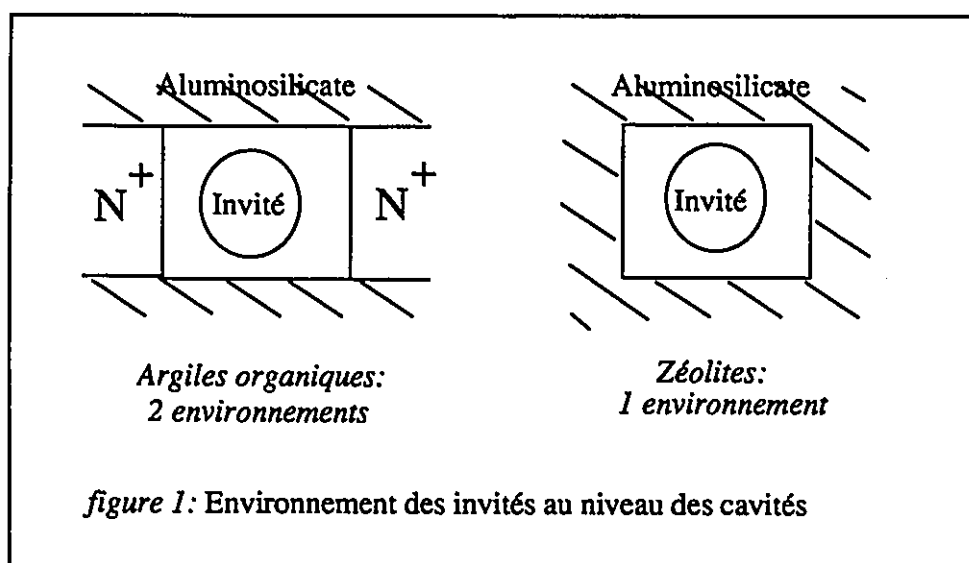
Comme dans le cas des matrices bidimensionnelles, une grande variété de molécules peuvent être intercalées, mais ce type de structure a tendance à se désorganiser facilement.

Dans l'étude que nous proposons, la chimie d'intercalation est appréhendée au travers d'une matrice bidimensionnelle, la Montmorillonite-sodium, une argile lamellaire, en intercalant suivant un mécanisme de type II des cations organiques dérivés d'acides aminés. Les complexes obtenus,

appelés "argiles organiques", peuvent être à leur tour considérés comme des matrices tridimensionnelles. Après caractérisation, ces nouvelles matrices sont utilisées, dans le cadre d'applications chromatographiques pour l'intercalation de molécules organiques ou inorganiques, suivant un mécanisme de type I, par analogie avec les matrices tridimensionnelles classiques.

Cependant, les argiles organiques présentent de nettes différences par rapport à un réseau classique. En effet, les invités, logés dans les cavités sont soumis à deux environnements différents car ils sont en contact avec la surface de l'argile, mais aussi avec les cations intercalés. Dans le cas des Zéolites, les invités sont soumis à un environnement homogène (cf figure 1).

Autre avantage par rapport aux Zéolites, les argiles organiques ont une plus grande flexibilité vis à vis des invités, car l'argile possède toujours la faculté d'accroître ses espaces interlamellaires pour accueillir des molécules de tailles diverses. Encore une fois, l'hôte s'adapte aux invités.



La figure 2 résume l'étude que nous avons effectuée où une première intercalation est suivie d'une caractérisation de l'argile organique obtenue; la seconde intercalation s'inscrit dans le cadre d'applications chromatographiques.

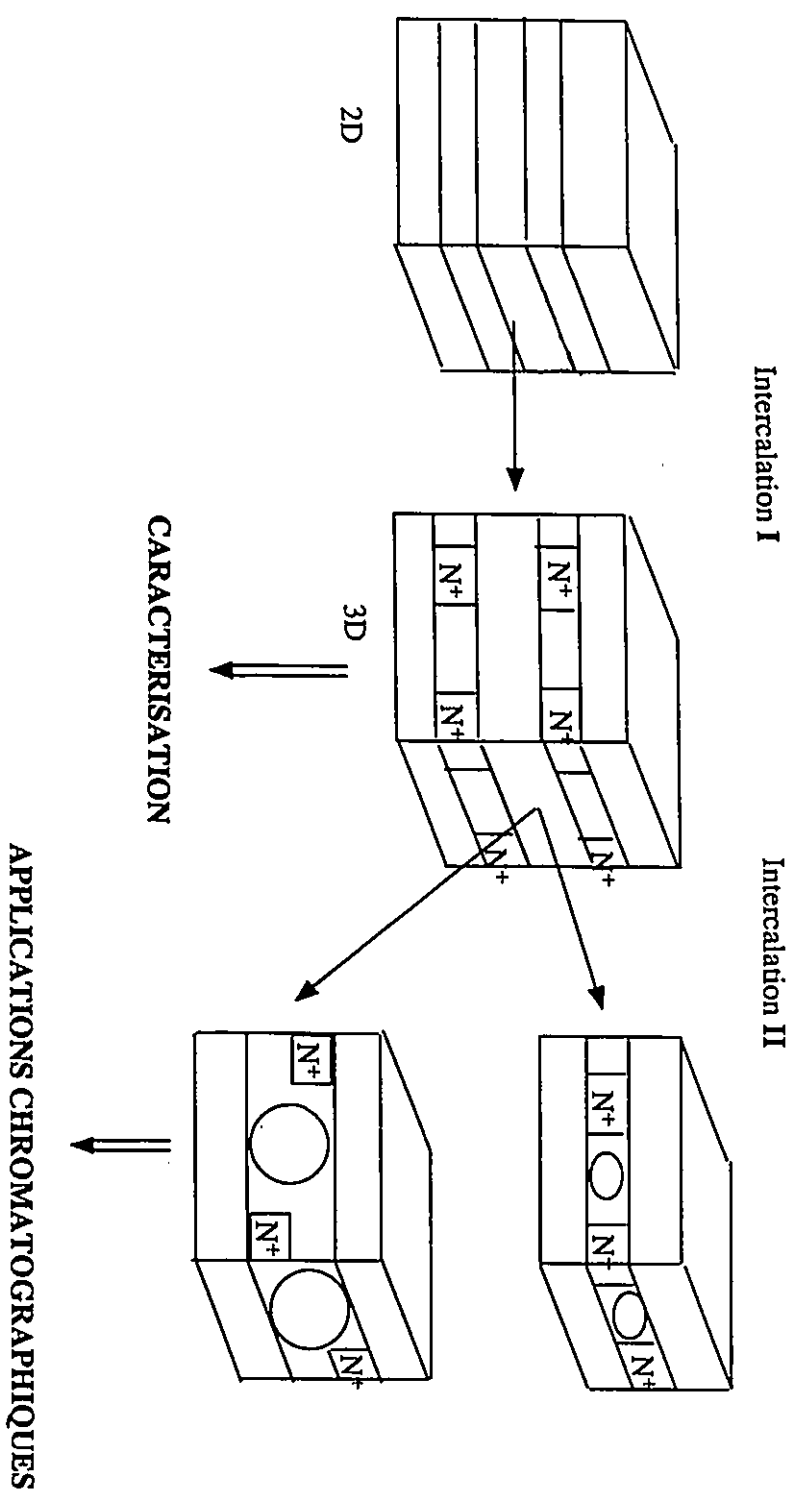


Figure 2: Profil des recherches entreprises

I) ARGILES / ARGILES ORGANIQUES

Ce paragraphe est destiné à présenter les argiles, plus particulièrement la Montmorillonite et à préciser le concept d'argiles organiques au travers de différentes études.

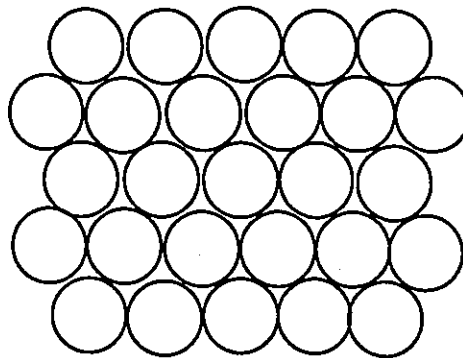
I-1) GENERALITES

I-1-1) STRUCTURE DES ARGILES⁵

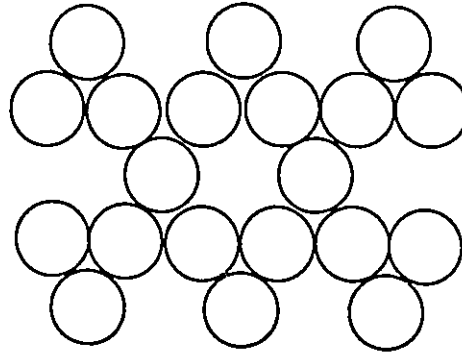
Les argiles sont des aluminosilicates caractérisés par une structure en couche. Afin de décrire cette structure, nous allons nous intéresser à la position des ions oxygènes.

Il existe deux arrangements différents:

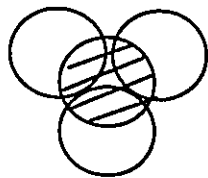
- le plan hexagonal centré, constitué d'ions O^{2-} et OH^- : les atomes sont assimilés à des sphères dont les centres s'alignent sur des droites parallèles. Ce type de plan peut être schématisé de la façon suivante.



- le plan hexagonal constitué de O^{2-} est obtenu à partir du précédent en otant tous les deux rangs un atome sur deux. Les atomes d'oxygène forment donc des cycles hexagonaux.

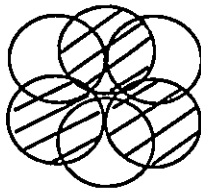


Lorsque l'on empile un plan hexagonal et un plan hexagonal centré, il y a création de sites tétraédriques.



- atomes plan hexagonal
- ⊗ atomes plan hexagonal centré

L'empilement de deux plans hexagonaux centrés occasionne la création de sites octaédriques.



- ⊗ atomes de deux plans hexagonaux centrés en regard

Les ions O^{2-} et OH^- chargés négativement ne forment pas un assemblage stable. La cohésion de l'ensemble est alors assurée par intercalation de cations dans les sites disponibles. Au niveau des couches tétraédriques on rencontre principalement Si^{4+} . Au niveau des couches octaédriques, on rencontre des ions trivalents comme Al^{3+} qui n'occupent que $2/3$ des sites pour assurer l'électroneutralité de l'ensemble. La couche est alors qualifiée de dioctaédrique. Les ions divalents occupent $3/3$ des sites. La couche est qualifiée de trioctaédrique.

Enfin, les couches octaédriques et tétraédriques peuvent s'assembler de différentes façons pour former trois types de feuillets. Cette propriété structurale est utilisée pour leur classification:

- feuillet 1:1 ou diphormique: il est constitué par une couche tétraédrique et une couche octaédrique

- feuillet 2:1 ou triphormique: il est caractérisé par l'enchaînement tétra-octa-tétra

- feuillet 2:2 ou tétraphormique: tétra-octa-tétra-octa

Ces groupes sont chacun divisés en deux sous groupes suivant que les couches octaédriques sont di ou trioctaédriques.

Le tableau 1 représente une classification des principales familles d'argiles⁶. L'expansion⁷ correspond à l'aptitude que possède l'argile d'écarter ses feuillets pour accueillir diverses molécules.

tableau 1: Classification des argiles

Feuillet	Couche octa.	Famille	Expansion	Exemples d'argiles
1:1	dioctaédrique	Kandites	stable	Kaolinite
			expansible	Halloysite
	trioctaédrique	Septechlorites	stable	Antigorite
2:1	dioctaédrique	Micas	stable	Glaucosite Illite
		Smectites	expansible	Beidellite Montmorillonite Nontronite
		Vermiculites	expansible	Vermiculite dioc.
	trioctaédrique	Micas	stable	Ledikite
		Smectites	expansible	Hectorite Saponite Sauconite
		Vermiculites	expansible	Vermiculite trioc.
2:2	di-triocta.	Chlorites		Argiles chlorites

A ces types d'argiles s'ajoute la famille des Hormites, dont les principaux représentant sont la Sépiolite, la Palygorskite. Ce sont des argiles constituées de pseudo-feuillets et qui ont un aspect fibreux.

I-1-2) ELEMENTS DE SEDIMENTOLOGIE⁸

La sédimentologie, appliquée aux argiles, a pour vocation de déterminer la composition, les propriétés et la signification de fractions argiliques contenues dans les sédiments récents ou anciens. Elle reconstitue donc l'histoire de gisements.

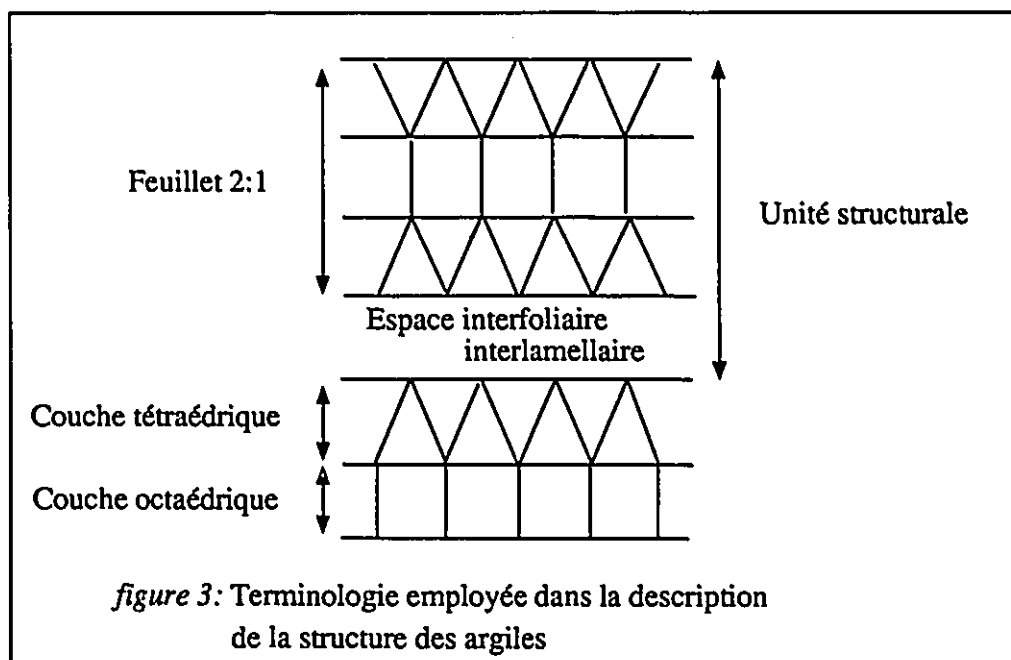
Dans ce passage, les conditions de formation de différentes argiles ne pourront être évoquées que d'une façon très générale car chaque argile issue d'un gisement précis, possède une histoire qui lui est propre.

Les argiles sont des matériaux issus de l'érosion physique mais surtout chimique des roches composées essentiellement de silicates. L'érosion physique conduit à une fragmentation et désintégration des roches. Elle se produit essentiellement dans des régions où les variations de températures ou de taux d'humidité sont très importantes. L'érosion chimique correspond à l'action des eaux naturelles, dont le pH peut sensiblement varier suivant leur teneur en différentes matières minérales ou organiques, sur les minéraux. Cette étape est suivie d'un transport ou drainage par système éolien glacial ou fluvial et enfin d'un dépôt ou sédimentation qui peut s'opérer au fond des lacs, rivières ou océans. Le climat qui conditionne l'érosion est un facteur déterminant pour la composition des argiles. Les climats secs et froids qui favorisent peu l'érosion chimique conduisent à la formation d'Illites et Chlorites dont la structure est assez voisine des roches mères. Les argiles possédant des feuillets 2:1 proviennent de l'érosion dans des régions tempérées. Les climats chauds et humides favorisent la formation de Goethite et Kaolinite. Dans les régions volcaniques, l'érosion est accélérée mais le type d'argiles formées dépend toujours du climat. De plus, la formation des argiles est un système dynamique et le climat au moment de l'érosion n'est pas le seul facteur qui influence leur structure. Ainsi, après dépôt, il se produit une évolution verticale des sols avec la migration d'ions ou de particules qui peut considérablement modifier la structure et la nature chimique des argiles.

Toute argile, suivant sa localisation, possède une histoire, donc des caractéristiques qui lui sont propres et la rendent unique. C'est pourquoi, lorsque l'on parle d'une argile, son appellation doit toujours être accompagnée de sa provenance, car au sein d'une même espèce des variations au niveau structure et propriétés peuvent apparaître.

I-2) MONTMORILLONITE

La Montmorillonite est l'argile que nous avons choisie d'utiliser pour mener diverses études. Nous allons nous intéresser à sa structure avant de justifier notre choix. La figure 3 est destinée à préciser la terminologie employée.



La figure 4 représente l'arrangement des atomes⁹, dans un cas idéal, pour une argile trioctaédrique possédant des feuillets de type 2:1. Dans le cas de la Montmorillonite, on rencontre le même type d'arrangements avec toutefois des substitutions. En effet, au niveau des couches octaédriques, on assiste au remplacement d'ions Al^{3+} par des ions divalents R^{2+} comme Mg^{2+} . Au niveau des sites tétraédriques, les ions Si^{4+} peuvent également être remplacés par des ions trivalents ou divalents. Toutes ces substitutions ont pour effet de créer un excès de charges négatives au niveau des feuillets.

Afin de rétablir l'équilibre électrique, il y a adsorption de contre-ions "CI", comme Na^+ et Ca^{2+} , au niveau des espaces interfoliaires et sur la surface extérieure des particules d'argile. En présence d'eau, ils peuvent s'échanger contre d'autres ions présents en solution; c'est pourquoi on parlera de cations échangeables. Leur montant, exprimé en milli-équivalents par 100g d'argile est

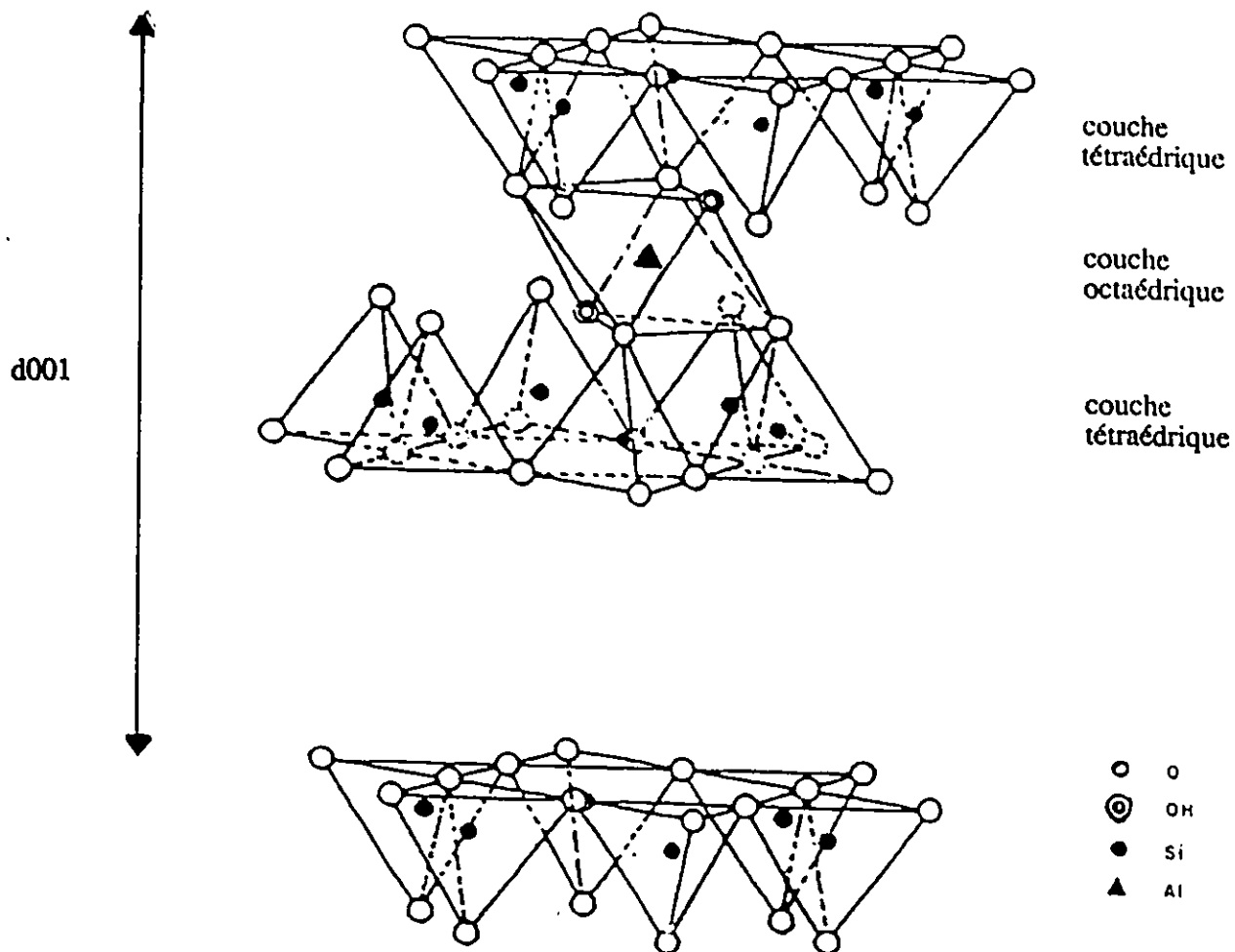
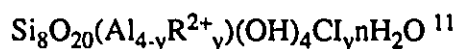


figure 4: Arrangement des atomes constitutifs d'un feuillet 2:1

appelé Capacité d'Echange Cationique ou CEC. Dans le cas de la Montmorillonite SWy-1, la CEC est évaluée à 76meq/100g¹⁰. (1 équivalent correspondant à 1 mole de charges positives).

Compte tenu des substitutions et ions compensateurs, on peut proposer la formule brute suivante pour la Montmorillonite:



$n\text{H}_2\text{O}$ représente les molécules d'eau disposées en couches qui viennent hydrater l'argile. En effet, la Montmorillonite présente la propriété d'adsorber des molécules d'eau dans ses espaces interlamellaires. Cette adsorption entraîne un accroissement de l'espace interlamellaire. Ainsi, d_{001} (défini figure 4) peut varier de 9.6Å en l'absence d'eau à 12.5Å pour une couche de molécules d'eau et jusqu'à 20Å pour 4 couches de molécules d'eau¹².

La Montmorillonite est également capable d'adsorber des molécules organiques, polaires ou ioniques, entre ses feuillets pour former des argiles organiques. La mesure de l'espace interfoliaire dépend alors de la taille et de l'orientation des molécules.

La Montmorillonite a donc été choisie en raison de son aptitude pour l'échange cationique avec des cations organiques de tailles diverses. Comparée à celle d'autres argiles expansibles comme l'Hectorite, sa valeur de CEC est importante (CEC de la Montmorillonite SWy-1: 76meq/100g, CEC de l'Hectorite SHCa-1: 44meq/100g)¹³.

Enfin, la Montmorillonite présente une surface interne S_i importante, évaluée à 662m²/g pour la SWy-1, comparée à 486m²/g pour SHCa-1¹⁴. La densité de charge, exprimée en charge par surface disponible peut être calculée à partir de S_i et CEC :

$$\text{CEC} = 76 \text{ meq}/100\text{g} \text{ ou } 7.6 \cdot 10^{-2} \text{ moles de charge}/100\text{g}$$

$$\text{densité de charge} = (\text{CEC} \times N) / (100 \times S_i)$$

$$N = \text{nombre d'Avogadro}$$

Dans le cas de la Montmorillonite SWy-1 on obtient: 1 charge /145Å². (\iff 0.69 charge / nm²)

Dans le cas de l'Hectorite SHCa-1 on obtient: 1 charge / 176Å². (\iff 0.57 charge / nm²)

I-3) ARGILES ORGANIQUES ET ORGANOMETALLIQUES

Le terme argile organique provient donc de l'idée d'une association entre argile et molécules organiques¹⁵. Ces molécules organiques peuvent se présenter sous différentes formes: neutres ou chargées, de taille très variables impliquant des mécanismes d'adsorption bien spécifiques. En ce qui nous concerne, nous nous limiterons au cas où les argiles organiques sont obtenues par échange de cations organiques avec les cations alcalins. Le terme argile organométallique désignera les cas où les cations alcalins sont remplacés par des composés organométalliques. Parmi les propriétés de ces deux types de supports, nous nous intéresserons plus spécifiquement à leur pouvoir catalytique et leur pouvoir adsorbant.

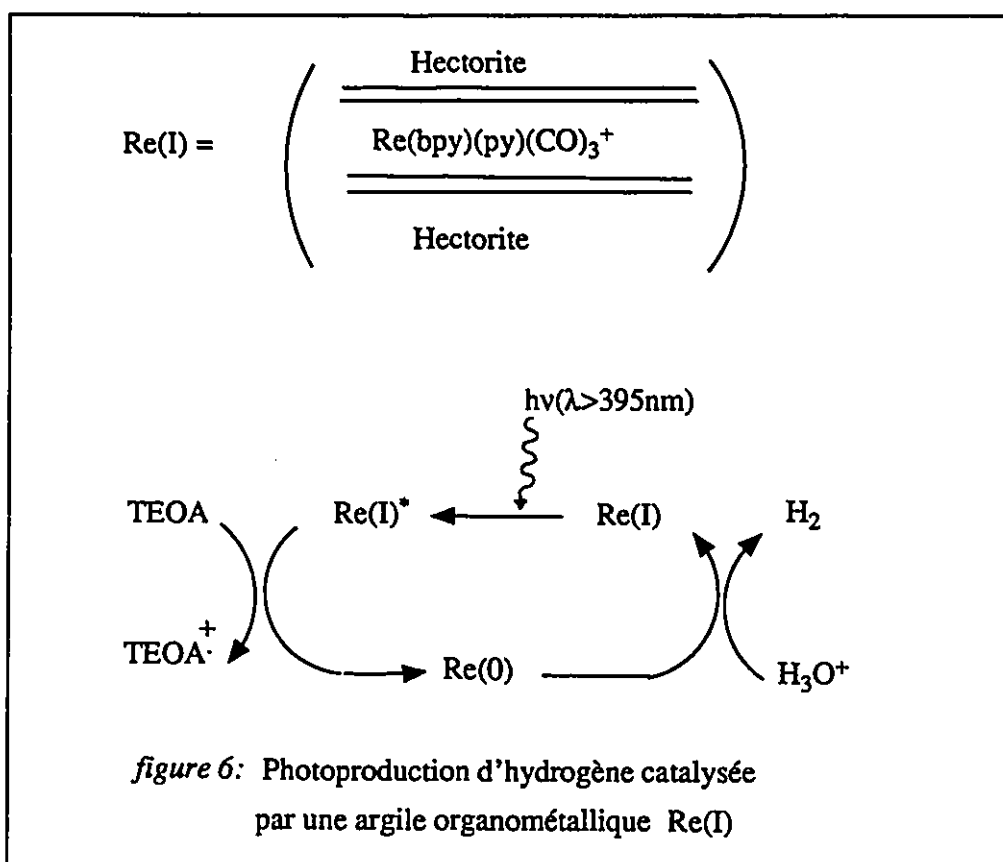
Les argiles possèdent naturellement une double acidité^{16,17}. Au sens de Brønsted, un acide étant considéré comme un donneur de protons, cette acidité s'observe au niveau des espaces interlamellaires par dissociation de molécules d'eau. Au sens de Lewis, un acide étant considéré comme un accepteur de paires d'électrons, elle s'observe en milieu anhydre, sur les bords des feuillets où il y a rupture des liaisons Al-O-Si. Suivant le type de réactions que l'on souhaite catalyser, on sait accroître l'une ou l'autre de ces acidités. Ainsi, le remplacement des cations interstitiels par des protons a permis d'augmenter l'acidité de Brønsted pour la catalyse de réactions telles que des isomérisations, polymérisations, désulfurations, hydrolyses¹⁶. En dopant les argiles avec des acides de Lewis tels que les ions ferriques, des réactions de Friedel et Kraft et Diels Alder ont pu être catalysées¹⁸.

En catalyse, les argiles sont également utilisées comme supports pour l'immobilisation de catalyseurs. Ainsi, l'intercalation de nitrates ferriques covalents, dans la Montmorillonite, a permis de "dompter" la réactivité de ce puissant oxydant. Le catalyseur obtenu baptisé "clayfen" est utilisé pour l'oxydation d'alcools, de thiols, pour la nitration du phénol¹⁹.

Dans le cas de l'association de $RhLn^+$ où $n=1,2,3$ et L =triphénylphosphine, avec l'Hectorite²⁰, l'argile permet non seulement d'immobiliser le complexe organométallique afin de réaliser une catalyse hétérogène pour des réactions d'hydrogénation d'alcènes et d'alcynes, mais encore, elle oriente la sélectivité des réactions. En effet, l'étude comparée du catalyseur en solution

homogène et du catalyseur supporté par l'argile a permis de démontrer que dans le cas de l'hydrogénation d'alcènes, les réactions secondaires d'isomérisation sont défavorisées. Dans le cas de l'hydrogénation d'alcynes, la réaction se produit sélectivement pour les fonctions alcynes terminales. L'origine de cette sélectivité s'explique par l'orientation de l'alcyne par rapport au complexe organométallique dans l'espace interlamellaire, comme l'indique la figure 5.

Autre exemple, l'association entre $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{py})(\text{CO})_3]^+$ et l'Hectorite²¹ (bpy=bipyridine, py=pyridine) en suspension dans l'eau, en présence de triéthanolamine (TEOA), a permis de catalyser la photoproduction d'hydrogène par irradiation de lumière visible. Ce procédé présente un intérêt pour le stockage de l'énergie solaire. Le cycle catalytique est représenté figure 6:



En conclusion, dans le domaine de la catalyse, on rencontre exclusivement des complexes "argiles organométalliques" issus de l'association entre un support argilique et un catalyseur de type organométallique.

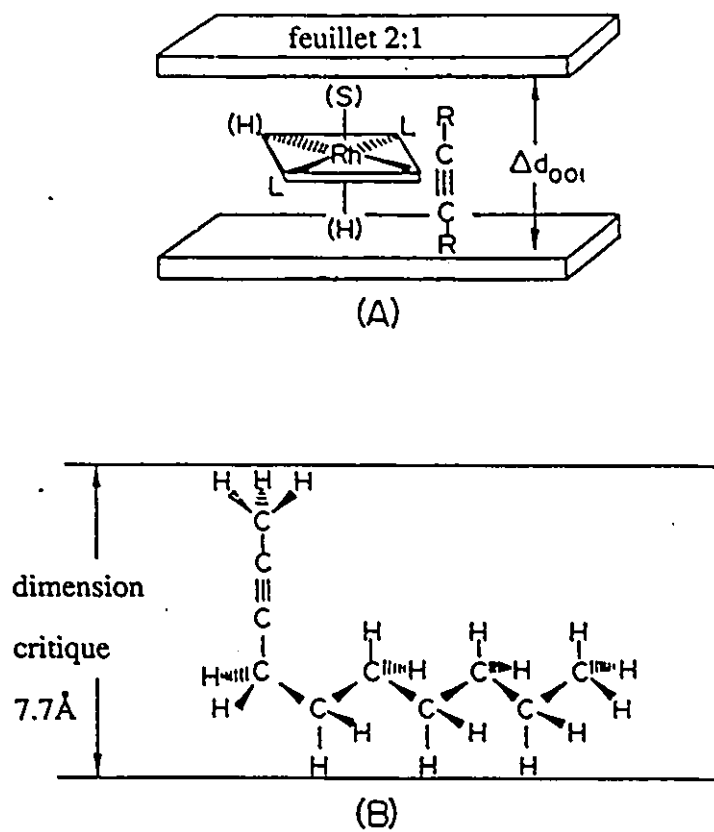


figure 5 : Orientation du complexe alcyne-Rhodium triphényle phosphine dans les espaces interlamellaires de l'Hectorite (A)

Dimension critique du 2-décyne ou distance minimum occupée par la molécule lorsque la triple liaison est perpendiculaire aux feuillets (B)

En chimie d'adsorption, les argiles organiques et organométalliques ont été étudiées suivant deux objectifs: créer des supports poreux capables d'adsorber des molécules suivant des critères de taille et de forme et des supports capables d'adsorber des molécules en mettant en jeu des interactions spécifiques.

Le premier cas peut être illustré par les travaux de Barrer^{22,23,24}. En effet, il a étudié les propriétés de complexes obtenus par insertion d'ions ammonium alkylés dans la Palygorskite, les Smectites et la Vermiculite. Des taux d'adsorption variables pour O₂, CO₂, CH₄, Ar, paraffines ont pu être mesurés. Ces résultats ont été interprétés en terme de porosité des argiles organiques: suivant le choix du cation organique inséré dans l'argile (longueur des chaînes alkyles, présence de fonctions amines ou diamines), il y a création de pores de tailles et formes très variées ne pouvant accueillir que certains types de molécules. Les argiles organiques présentent donc une sélectivité suivant des critères de taille et forme, pour l'absorption de diverses molécules.

Le même genre de conclusion a été proposé dans le cadre de l'insertion de cations tris(éthylènediamine)Chrome(III) dans la Montmorillonite et l'Hectorite²⁵, appliquée à la résolution de mélanges de gaz: Air, CH₄, C₂H₆, N₂O en chromatographie en phase gazeuse. Les résultats montrent qu'une séparation des différents composés est obtenue grâce à leur insertion dans les espaces interlamellaires. Les temps de rétention de l'air, éthane et méthane ont été interprétés en fonction de la mesure de l'espace interlamellaire. En ce qui concerne N₂O, son temps de rétention élevé est interprété par l'intervention d'interactions spécifiques avec la surface de l'argile. L'utilisation de cations possédant des chaînes alkyles de longueurs variables qui vont couvrir des surfaces variables au niveau des espaces interlamellaires des argiles, a permis d'élaborer des supports pour l'étude de cet effet de surface. On peut citer des travaux effectués sur la séparation des trois isomères du crésol²⁶ pour différents complexes de type Montmorillonite-ions ammonium diméthyle et dibenzyle dioctadécyle, benzyleoctadécylediméthyle.

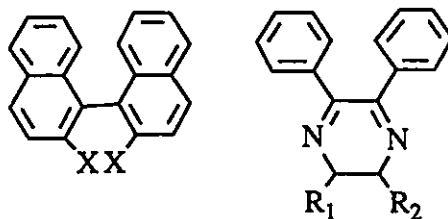
Cette dernière étude est directement inspirée des travaux sur les Bentonites, complexes de type Bentonite-ions ammonium alkylés, qui ont été très utilisés en chromatographie^{27,28} appliquée à la séparation de molécules hydrocarbonées aromatiques et saturées (à points d'ébullition proches). Parmi les applications connues, on peut citer la séparation en chromatographie gazeuse isomères ortho, méta, para du xylène, crésol, toluidine^{29,30}, du dichlorobenzène³¹ et des stéréoisomères du

trichloroheptane-2,4,6³², en utilisant comme support la "Bentone 34", une bentonite échangée avec des ions ammonium diméthyledioctadécyle. Des études en chromatographie sur couche mince, utilisant des Bentones 27 (produites par association d'une Montmorillonite-magnésium et d'ions ammonium comportant un cycle aromatique) et des Bentones 38 (issues de l'association entre Bentonite et ions ammonium diméthyledioctadécyle) ont montré leur aptitude à séparer les isomères du terphényle³³.

Le second cas où l'on assiste à des interactions spécifiques entre le support et les molécules à séparer, peut être illustré par l'utilisation en chromatographie en phase liquide de Montmorillonite échangée avec l'isomère Λ du cation ³⁴ Ru-tris(1,10-phénanthroline)²⁺.

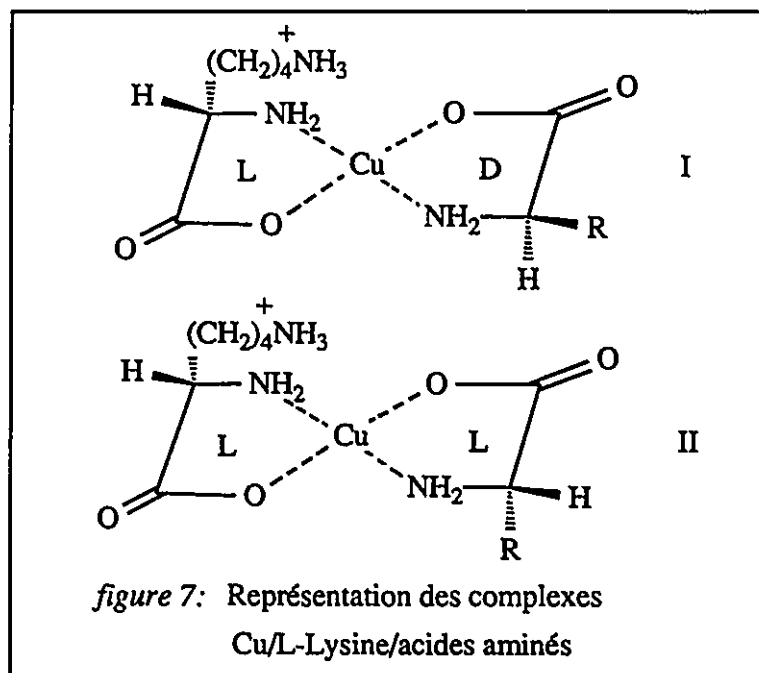
Cette argile organométallique a été utilisée pour la résolution de mélanges racémiques des isomères Δ et Λ de Co(acac)₃, Cr(acac)₃, Rh(acac)₃, Co(acac)₂(glycinate), Cr(acac)₂(glycinate), Co(acac)₂(D,L-alaninate) avec acac=acétylacétonate^{35,36}. Suivant les cas, le support a montré une préférence en terme de rétention pour l'isomère Λ ou Δ .

La séparation de mélanges R/S de composés présentant une structure hélicoïdale tels que les dérivés du binaphtyle et du dihydropyrazine a été étudiée³⁷. En raison de la géométrie des ligands phénanthroline autour du Ruthénium, on ne peut concevoir qu'une interaction avec l'un des isomères, au travers des groupements aromatiques. Cette reconnaissance est responsable de la séparation observée.



Dérivés du 1,1'-binaphthyle , 2,3-dihydropyrazine

D'autre part, l'utilisation, en chromatographie liquide à haute performance, de supports du type Montmorillonite/Cu/L-Lysine³⁸, a permis la résolution de mélanges racémiques d'acides aminés. La séparation repose sur la stabilité des complexes Cu/L-Lysine/acide I comparée aux complexes II (cf figure 7), dépendante du pH. A pH élevé, > 12, le complexe I est plus stable. Pour des pH plus modérés et notamment au voisinage de la neutralité, la stabilité du complexe II est supérieure.



En conclusion, argiles organiques et organométalliques sont très utilisées en chromatographie liquide et gazeuse pour la séparation de différents mélanges. Les facteurs responsables de la séparation sont divers. Nous avons évoqué la porosité de l'argile, l'effet de la surface de l'argile, les interactions spécifiques avec les cations organiques et organométalliques insérés dans l'argile.

II) CONCEPTION DE NOUVELLES ARGILES ORGANIQUES

II-1) L'ARGILE

L'argile utilisée est la Montmorillonite-Sodium "SWY-1" provenant de Crook County dans l'état de Wyoming (USA). Elle nous est fournie par la "Clay Minerals Society, Source Clay Minerals Repository" du département de géologie de l'Université du Missouri à Columbia (Missouri 65211 USA). Son origine est parfaitement connue et elle a été caractérisée. Des données sur ses caractéristiques sont fournies dans le "Data handbook for clay materials and other non metallic minerals" de H.Van Olphen et J.J.Fripiat¹⁰: CEC 76meq/100g, mesure de la surface interne 662m²/g et externe 32m²/g, mesure de l'espace interlamellaire, composition chimique (en %)³⁹ indiquée tableau 2.

tableau 2: Composition de la Montmorillonite-Na⁺ en %

SiO ₂	62.90	CaO	1.80
Al ₂ O ₃	19.30	Na ₂ O	1.54
TiO ₂	0.16	K ₂ O	0.56
Fe ₂ O ₃	3.85	P ₂ O ₅	0.06
FeO	0.12	F	0.11
MnO	0.01	pertes Δ	5.10
MgO	2.80	CO ₂	1.33
		<u>total</u>	99.64%

La Montmorillonite est ensuite purifiée^{40,41,42} suivant un processus comprenant cinq étapes fondamentales:

- acidification puis rincages afin d'éliminer toutes traces de carbonates⁴³
- sédimentation permettant de sélectionner les particules de taille inférieure à 2μm⁴⁴

- traitement au chlorure de sodium afin de disposer d'une argile parfaitement homoionique
- dialyse pour éliminer l'excès de chlorure de sodium⁴⁵
- séchage où nous disposons de deux techniques:

. évaporation de l'eau par chauffage: l'argile obtenue se présente sous la forme d'une poudre verdâtre d'aspect similaire à l'argile brute

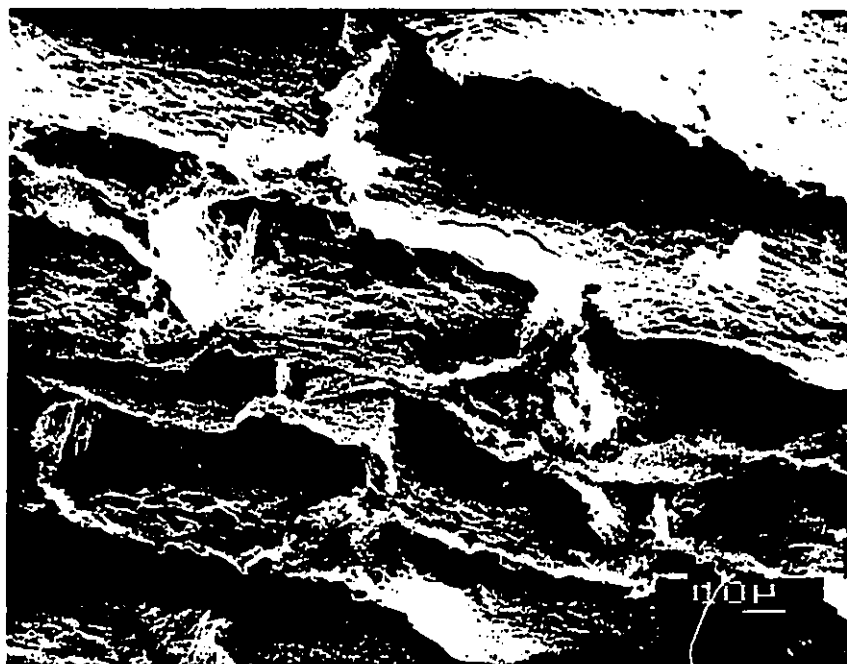
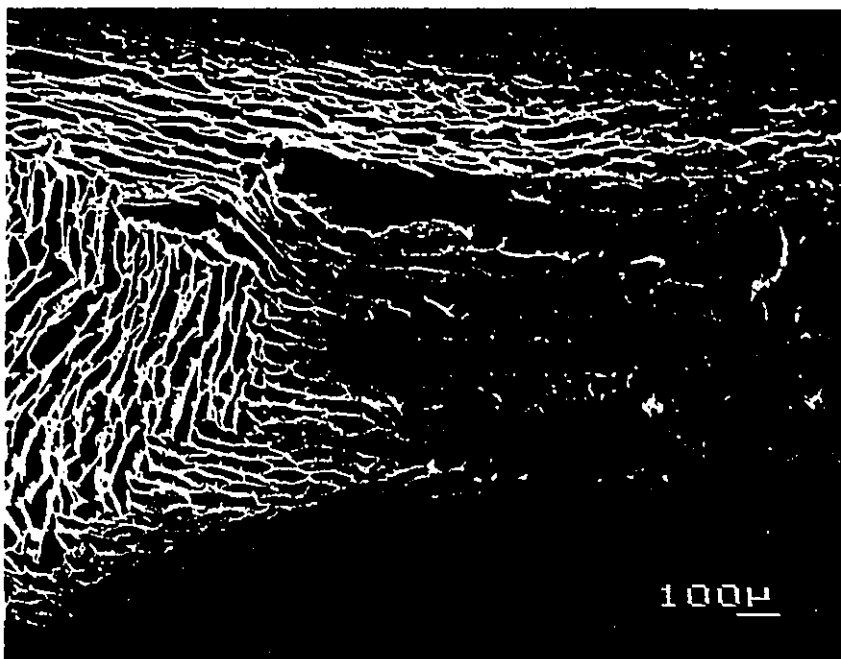
. lyophilisation⁴⁵: l'argile obtenue est blanche et d'aspect floconneux.

Un mode opératoire détaillé figure dans la partie expérimentale.

En ce qui concerne l'étape de dialyse, elle s'est avérée fondamentale pour l'obtention d'une argile totalement pure. Ainsi, par la suite, des mesures de concentrations d'ions Na⁺ effectuées par utilisation d'électrodes spécifiques ne seront pas faussées par la présence résiduelle d'ions sodium apportés par l'argile.

Afin de pouvoir visualiser la morphologie de la Montmorillonite et des minéraux en général, une technique couramment utilisée par les minéralogistes est la Microscopie à Balayage Electronique ou "Scanning Electron Microscopy" qui permet un grossissement d'images compris entre 10 et 20000. Le principe est le suivant⁴⁶: un faisceau d'électrons, de diamètre 100Å, est dirigé sur la surface d'un échantillon afin de la décrire point par point. Cette interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon a pour effet de produire des électrons secondaires, électrons Auger, rayons X... L'analyse des électrons secondaires qui sont des électrons de faible énergie formés au niveau de la surface conduit à des images tridimensionnelles.

En Microscopie à Balayage Electronique, les Smectites peuvent présenter différentes morphologies, suivant le mode de préparation de l'échantillon étudié⁴⁷. Les micrographes, présentés figure 8, correspondent à la Montmorillonite-sodium lyophilisée. Les micrographes a) sont issus d'une observation en coupe, c'est à dire perpendiculaires à l'empilement des feuillets. On parlera de structure "en nid d'abeilles". Le micrographe b) correspond à une observation de la surface, parallèlement à l'empilement. Les feuillets repliés rappellent la fameuse structure en "corn flakes" caractéristique de la Montmorillonite.



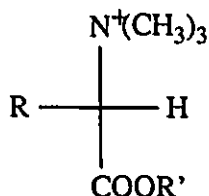
*figure 8: a) Micrographes de Montmorillonite-Na⁺
(perpendiculairement à l'empilement)*



*figure 8: b) Micrographe de Montmorillonite-Na⁺
(parallèlement à l'empilement)*

II-2) LES CATIONS ORGANIQUES

Les cations organiques choisis pour être incorporés dans l'argile sont des dérivés d'acides aminés de formule générale :



(Pour plus de commodités, nous représenterons les composés en projection de Fisher, en disposant verticalement les fonctions amines et esters et non la chaîne hydrocarbonnée la plus longue comme le veut la convention)

Ils répondent à nos objectifs dans le sens où la fonction amine quaternaire délivre à la molécule un caractère cationique indépendant du pH, comparé à la fonction amine secondaire ou tertiaire. Ainsi nous disposons de cations susceptibles de s'échanger avec les cations Na^+ au niveau des espaces interlamellaires de la Montmorillonite. Autre avantage, en augmentant la masse moléculaire du cation, le groupement amine quaternaire permet de renforcer la liaison entre argile et cations¹⁵. En effet, les forces intervenant dans la complexation sont du type attraction électrostatique, liaison hydrogène, force de Van der Waals entre cations ou entre argile et cations. L'augmentation de la masse moléculaire du cation ayant pour effet d'accroître les forces de Van der Waals entre cations, l'affinité de l'argile pour le cation se trouve accrue. Enfin, la présence du groupement amine quaternaire devrait permettre un accroissement significatif de l'espace interlamellaire^{16,17}. Cette propriété va nous intéresser pour les applications en chromatographie en phase gazeuse appliquées à la séparation de mélanges de gaz.

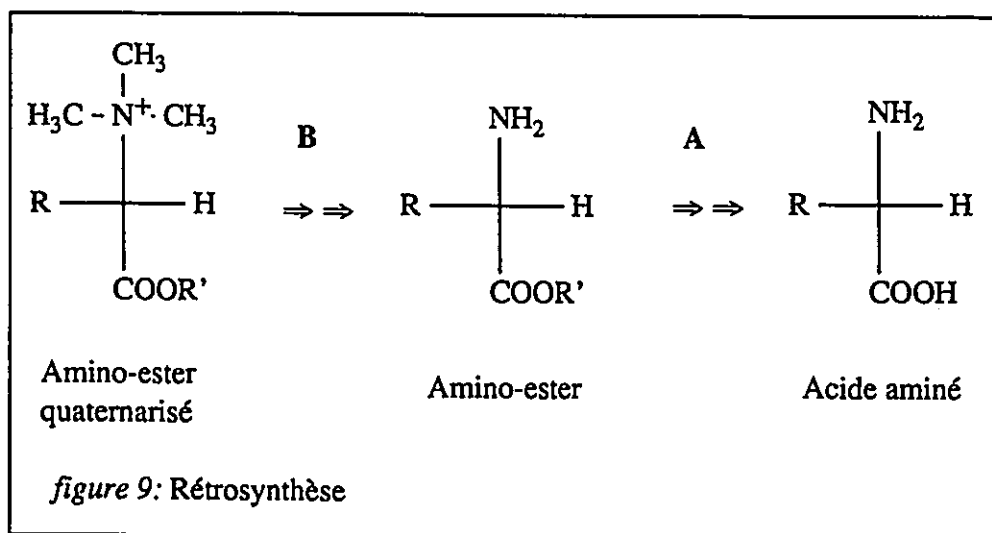
La présence de la fonction ester confère à la molécule une certaine polarité qui pourrait permettre d'accroître la sélectivité entre CO_2 et CH_4 , par analogie avec les résultats obtenus en utilisant des supports en polymères. En effet, les membranes polymériques⁴⁸ ont été très utilisées pour la séparation de mélanges $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ qui s'opère par un mécanisme de perméation au travers de la membrane, issu d'un compromis entre diffusion, liée à des critères de taille, et solubilité dans les

chaînes polymériques. Des études ont montré que lorsque la polarité des chaînes, évaluée à partir du pourcentage massique de groupements C=O et O=S=O, augmente, la sélectivité en terme de solubilité de CO₂ et CH₄ augmente. Par exemple, les membranes en acétate de cellulose présentent une meilleure sélectivité entre CH₄ et CO₂ que les membranes en polycarbonates. Ainsi, les cavités de l'argile vont offrir deux environnements différents: un premier dû à la surface de l'argile, un second présentant une certaine polarité occasionnée par la présence des cations organiques (cf figure1). Ceci constitue une nouveauté car les études réalisées jusqu'à présent ne relatent que de l'utilisation d'ions ammonium alkylés où le second environnement est assuré par la présence de chaînes aliphatiques.

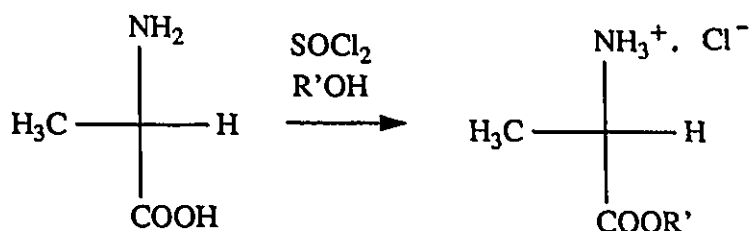
Enfin, le centre de chiralité s'adresse plus particulièrement aux applications en chromatographie en phase liquide où l'on s'attend à induire des interactions spécifiques entre cations organiques et l'un des isomères de mélanges racémiques d'acides aminés³⁸.

II-2-1) RETROSYNTHESE

Le schéma rétrosynthétique présenté figure 9, résume la stratégie que nous avons envisagée pour la synthèse des cations organiques.

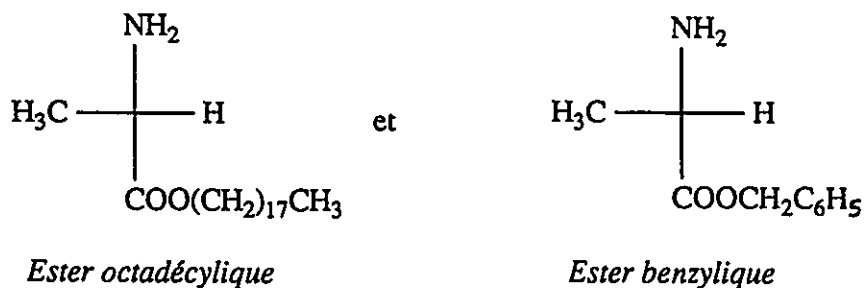


Lorsque le réactif, l'alcool, peut être utilisé comme solvant, la réaction utilisée est la suivante⁴⁹:

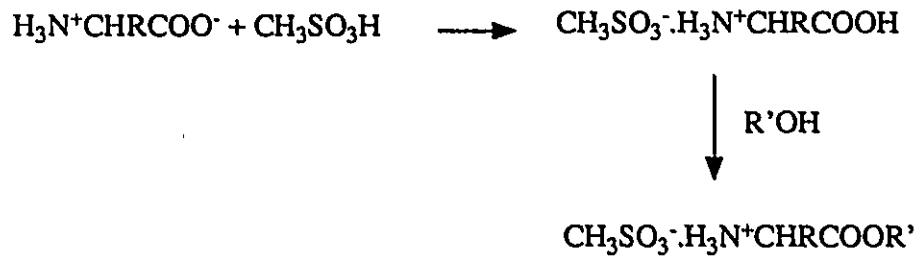


Dans le cas de la L-Alanine (R=CH₃), cette réaction nous a permis la synthèse de toute une série d'amino-esters: -COOMe, -COOEt, -COOiPr, -COOnBu, -COOnPent, -COOCH₂-CH=CH₂, avec des rendements compris entre 75 et 95%.

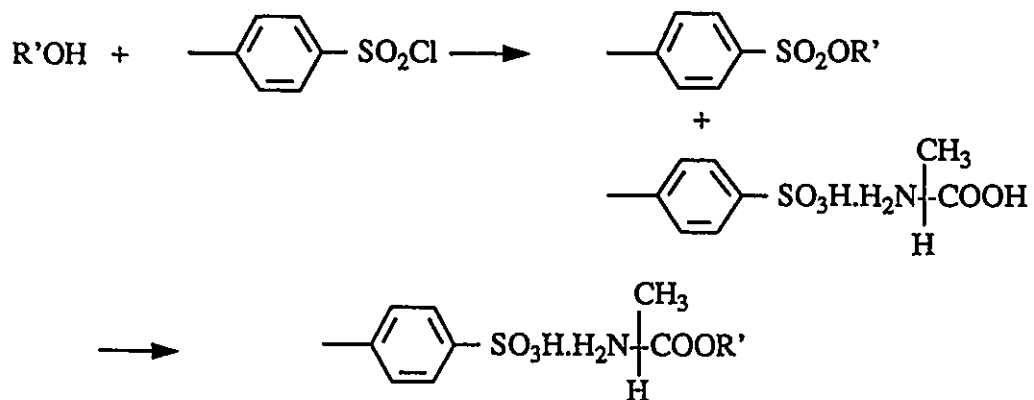
L'obtention des composés suivants (ester en C₁₈ et ester benzylique) a nécessité la poursuite de procédures particulières, car nous ne sommes plus dans le cas où l'alcool peut être utilisé comme solvant.

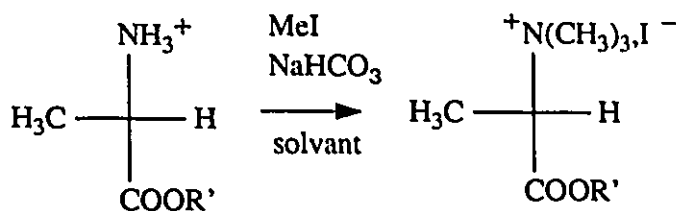


Ainsi, l'estérification par l'octadécanol nécessite une "catalyse acide de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ dans l'octadécanol"⁵⁰



L'ester benzyle est obtenu par transestérification entre le para-toluènesulfonate de benzyle et l'acide aminé.⁵¹



II-2-3) QUATERNARISATION B^{52,53}

Le solvant utilisé peut être un alcool de formule R'OH afin d'éviter une solvolysse de la fonction ester. Mais, on peut également envisager l'emploi de solvants aprotiques dipolaires qui favorisent la réaction de mécanisme SN₂⁵⁴. (cf tableau 3)

tableau 3: Comparaison des performances de différents solvants⁵⁵

Solvant	Pt ébullition	Tps de réaction	Cte diélectrique
DMF	153.0	≈ 2 jours	36.7
acétonitrile	81.6	< 3 jours	35.9
acétone	56.1	> 3 jours	20.6
THF	66.0	> 5 jours	7.6

Dans la pratique, le choix du solvant s'est porté sur l'acétonitrile en raison de son point d'ébullition raisonnable comparé au DMF. Le critère de solubilité de l'amino-ester pourra parfois conduire à l'emploi d'un autre solvant.

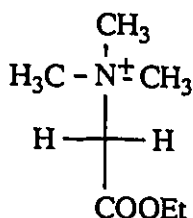
II-2-4) CONCLUSION

Ce procédé en deux étapes -estérification et quaternarisation- nous a permis de synthétiser toute une série d'amino-esters quaternarisés à partir de la L-Alanine:

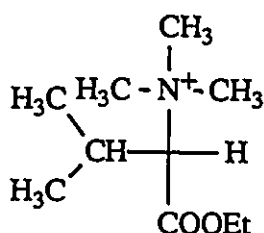
- esters aliphatiques à longue chaîne (C_{18}), à chaînes plus courtes (C_1 à C_5) branchées ou linéaires
- esters insaturé et aromatique

Si l'étape d'estérification peut nécessiter des modes opératoires plus spécifiques dans le cas de certains dérivés (esters octadécylique et benzylique), l'étape de quaternarisation est standard quels que soient les composés étudiés.

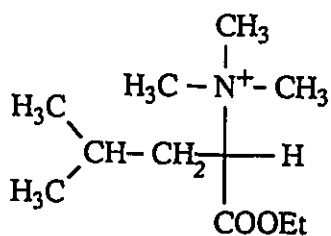
Nous avons également appliqué cette procédure à d'autres acides aminés (Glycine, L-Valine, L-Leucine et L-Phénylalanine) afin de synthétiser les composés suivants:



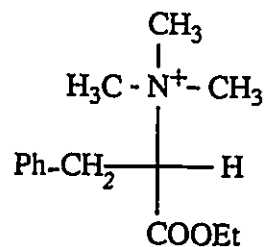
dérivé de la Glycine



dérivé de la L-Valine



dérivé de la L-Leucine

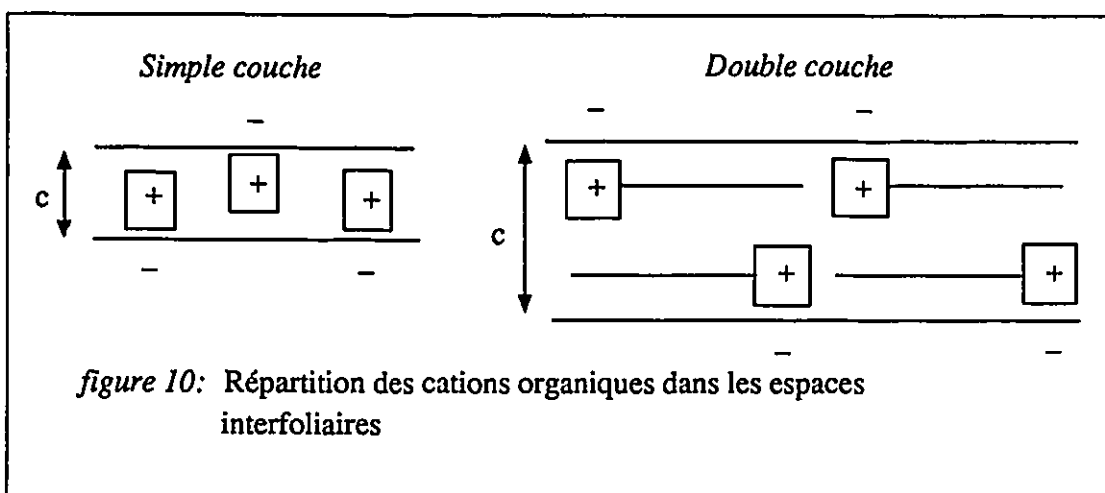


dérivé de la L-Phénylalanine

II-3) LES ARGILES ORGANIQUES

Les argiles organiques, utilisant des cations organiques, sont obtenues par addition de cations dans une suspension colloïdale de Montmorillonite dans l'eau, de concentration: $[\text{Mont-Na}^+] = 2\text{g/l}$.

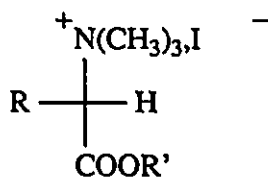
Dans le cas où les cations organiques sont des ions ammonium alkylés, le mécanisme d'adsorption est connu⁵⁶. Dans un premier temps, les groupements amines sont adsorbés sur la surface négative des argiles, déplaçant les cations présents dans les espaces interfoliaires. Les chaînes hydrocarbonées écartent les molécules d'eau avant de couvrir la surface de l'argile. Dans le cas de cations possédant de longues chaînes alkyles, la surface de l'argile est insuffisante pour adsorber un taux de cations correspondant à la CEC. On assiste alors à un remplissage des espaces interfoliaires en double couche, comme l'indique la figure 10. A l'issue de l'échange cationique, la surface de l'argile se trouve couverte par les cations et perd son caractère hydrophilique. Les propriétés d'adsorption de l'eau par la Montmorillonite échangée avec des ions ammonium ont d'ailleurs été étudiées. Les résultats ont montré que lorsque le pourcentage de cations adsorbés ou la taille des chaînes aliphatiques augmentent, l'adsorption d'eau diminue⁵⁷. Ce phénomène explique la séparation de la suspension d'argile, en un sédiment et surnageant, observée lors de l'ajout de cations organiques. On parlera également de floculation ou précipitation de la suspension.



Après agitation pendant toute une nuit de solutions contenant de l'argile en présence des cations que l'on souhaite incorporer, puis filtration et lavage abondant à l'eau du sédiment obtenu, on procède au séchage. L'évaporation de l'eau par chauffage permet d'obtenir l'argile sous forme de poudre. La lyophilisation conduit à une argile en flocons.

Le tableau 4 représente les différents cations organiques sélectionnés pour être incorporés dans l'argile. Ils ont été choisis afin de pouvoir étudier l'influence des groupements R et R' sur la taille des espaces interfoliaires, sur les paramètres d'adsorption, sur la séparation de mélanges en chromatographie. La comparaison de 2, 3, 4 et 8 nous renseignera sur le rôle de R', la comparaison de 1, 3, 5, 6 et 7 sur le rôle de R.

tableau 4: Cations sélectionnés pour être incorporés dans l'argile

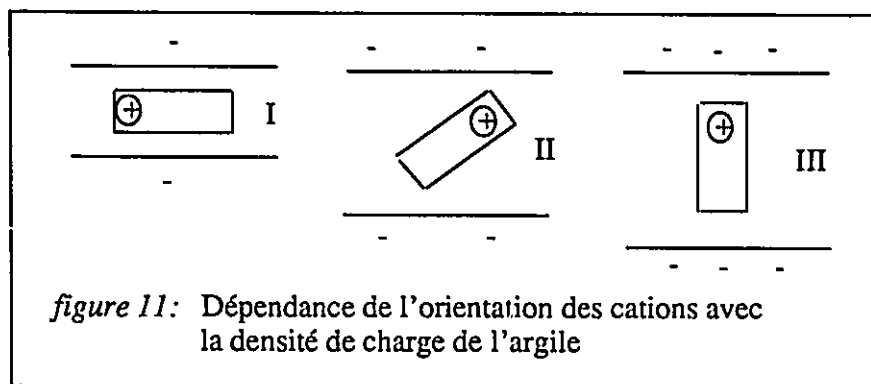


Numéro	Nom de code	R	R'
1	GLY-Et	H	CH ₂ CH ₃
2	ALA-Me	CH ₃	CH ₃
3	ALA-Et	CH ₃	CH ₂ CH ₃
4	ALA-Pent	CH ₃	(CH ₂) ₄ CH ₃
8	ALA-Ocde	CH ₃	(CH ₂) ₁₇ CH ₃
5	VAL-Et	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
6	LEU-Et	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
7	PHE-Et	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃

III) CARACTERISATION

Afin de prouver qu'il y a bien eu total remplacement des cations sodium par les cations organiques dans les espaces interlamellaires, nous avons suivi cet échange cationique, pour les systèmes 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7, par détermination des isothermes d'adsorption du cation organique et des isothermes de désorption du cation alcalin. La mesure des espaces interlamellaires, par la méthode de "diffraction de rayons X", permet de confirmer la présence des cations organiques mais également de fournir des renseignements sur leur orientation. Des études⁵⁸ ont montré que l'on peut rencontrer trois types d'orientations entre les feuillets comme l'indique la figure 11, en liaison directe avec la densité de charge portée par les argiles. L'orientation I est favorisée dans le cas des faibles densités, alors que l'orientation III est caractéristique des fortes densités de charges.

Dans le cas de la Montmorillonite SWy-1, la densité de charge est évaluée à 0.69 charge/nm^2 , les résultats obtenus par R.M.Barrer^{22,23,59} sur divers systèmes utilisant des ions ammonium monovalents ou divalents, montrent une préférence pour l'orientation I.



III-1) ISOTHERMES D'ADSORPTION DES CATIONS ORGANIQUES

L'isotherme d'adsorption d'un cation organique est la représentation de la quantité de cation adsorbé par l'argile, notée $[N^+ \text{-Mont}]$, en fonction de la quantité initiale introduite, notée $[N^+]_0$ ^{60,61}. L'unité choisie est le "mmole/g d'argile". La concentration d'argile est maintenue constante : $[MONT] = 2\text{g/l}$, la température est voisine de 20°C.

Expérimentalement, on prépare plusieurs échantillons pour différentes valeurs $[N^+]_0$. Après une nuit d'agitation, on considère que l'état d'équilibre est atteint. La quantité de sels d'ammonium adsorbée par l'argile est déterminée par différence, à partir de la quantité de sel non adsorbé, obtenue par mesure de la concentration en sels d'ammonium au niveau des solutions surnageantes. Pour cela nous avons développé deux méthodes. L'une est basée sur la RMN¹H, l'autre sur la colorimétrie.

III-1-1) RMN¹H

Afin de pouvoir déterminer des concentrations inconnues d'amines quaternaires dans l'eau, nous avons réalisé une droite d'étalonnage, en utilisant une référence interne de DMSO ($\delta\text{ppm} = 2.8$). La figure 12 représente le spectre de RMN¹H obtenu pour $[N^+]_0 = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$. La droite d'étalonnage a pu être établie par détermination de R (rapport des intégrations des protons du groupement amine quaternaire des cations organiques et des protons du DMSO) en fonction de différentes concentrations $[N^+]_0$. (cf figure 13)

Cette méthode basée sur la RMN est très générale, car elle ne se limite pas à l'étude de dérivés comportant une fonction amine quaternaire et à l'utilisation de l'eau en tant que solvant. Cependant, pour des raisons pratiques, nous avons tenu à développer une méthode basée sur la colorimétrie, mais qui n'est applicable qu'au cas des fonctions amines quaternaires en solution dans l'eau.

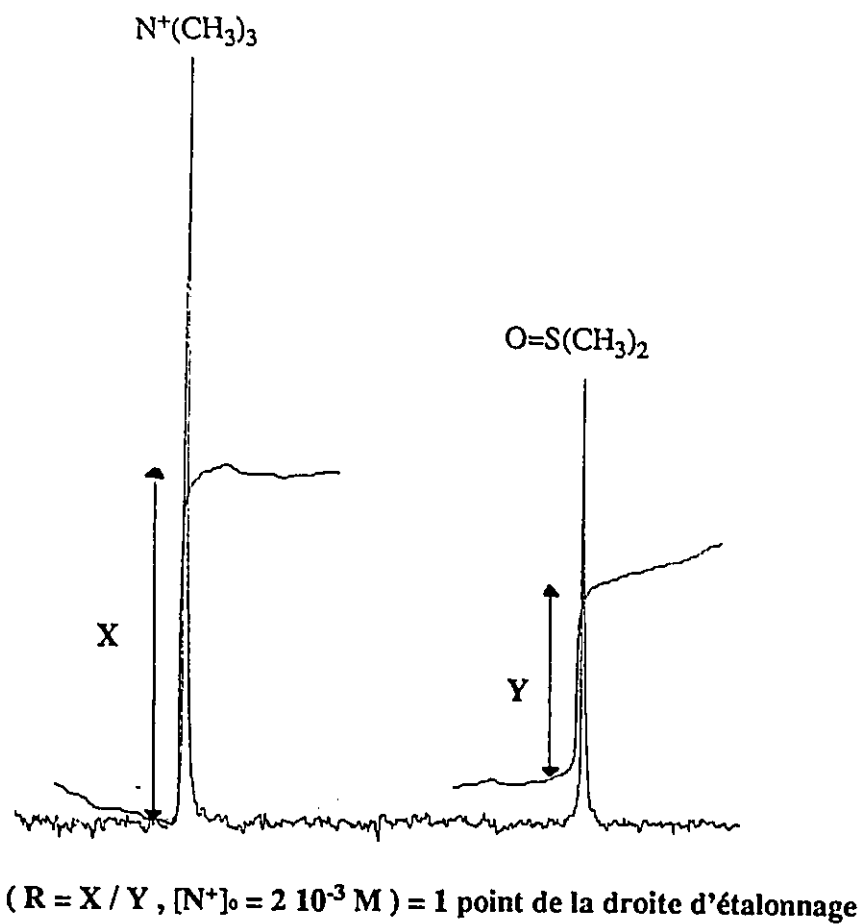


figure 12: Exemple de détermination d'un point de la droite d'étalonnage, méthode RMN¹H

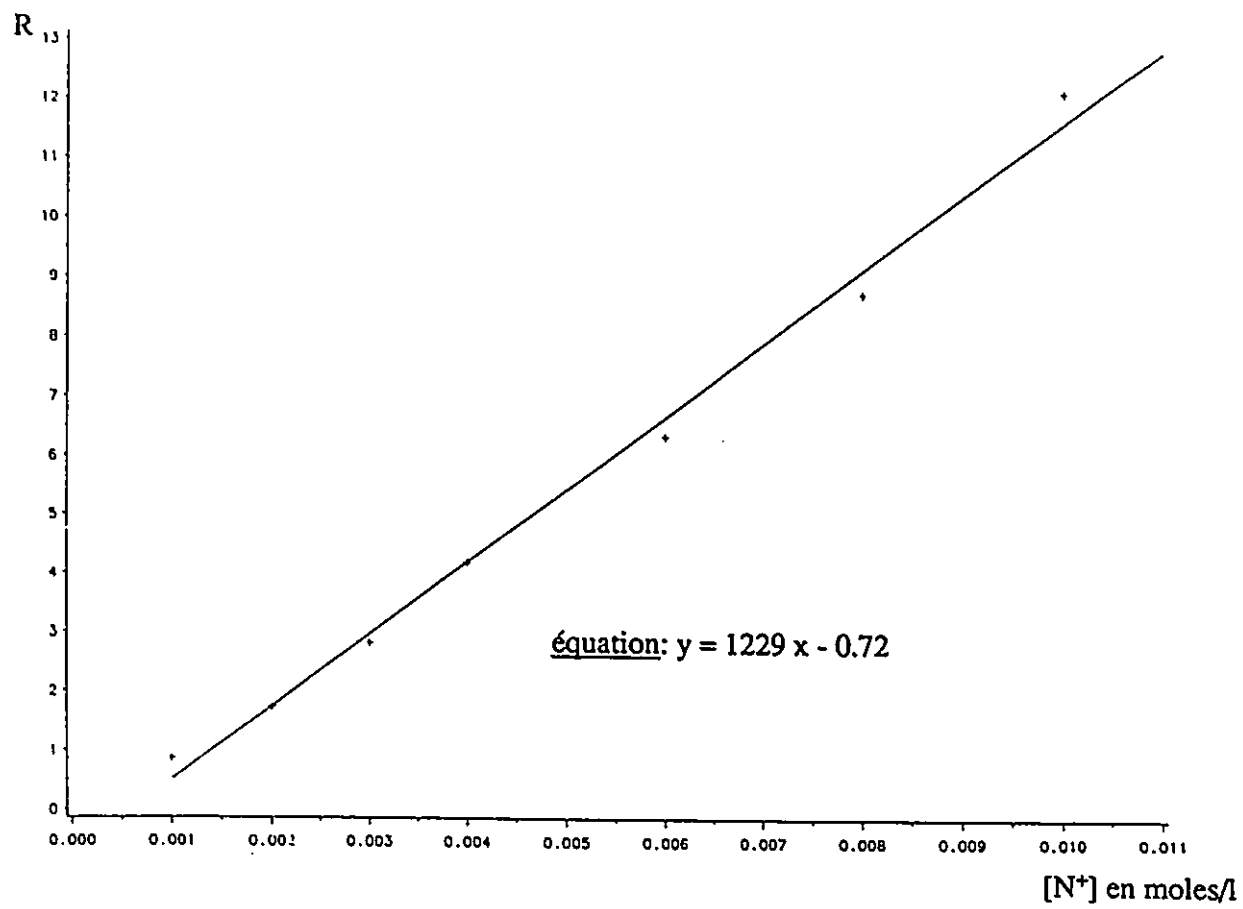
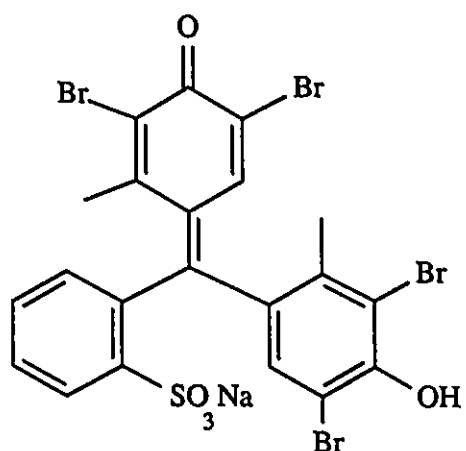


figure 13 : Droite d'étalonnage (méthode RMN¹H)

III-1-2) METHODE COLORIMETRIQUE⁶²

Les amines quaternaires ont la propriété de réagir en milieu acide avec des sulfones phtaleïnes, comme le vert de bromocrésol, pour former des complexes colorés. Ces complexes peuvent être extraits par un solvant organique tel que le chloroforme. L'intensité de l'Absorbance de la phase organique est mesurée à l'aide d'un spectromètre UV-Visible ($\lambda=416\text{nm}$). Elle est proportionnelle à la concentration d'amine.



Vert de bromocrésol

Cette méthode nous a permis d'établir des droites d'étalonnage pour les différents composés étudiés. L'ordonnée y représente l'absorbance mesurée en UV et l'abscisse x la concentration $[N^+]$. Leurs équations ont pu être déterminées grâce à un programme de régression linéaire. La figure 14 est une représentation simultanée des droites d'étalonnage des cations 1 à 7, définis p29. L'écart entre points expérimentaux et droite calculée est donné par le coefficient α ou "degré de confiance". ($\alpha=1$ désordre total, $\alpha=0$ points expérimentaux confondus sur la droite calculée)⁶³

$$y_1 = 9720 x + 0.12 \quad \alpha=0.026$$

$$y_2 = 9342 x + 0.11 \quad \alpha=0.008$$

$$y_3 = 16000 x + 0.07 \quad \alpha=0.048$$

$$y_4 = 19145 x + 0.02 \quad \alpha=0.022$$

$$y_5 = 18224 x + 0.26 \quad \alpha=0.032$$

$$y_6 = 20144 x + 0.13 \quad \alpha=0.021$$

$$y_7 = 19574 x + 0.09 \quad \alpha=0.087$$

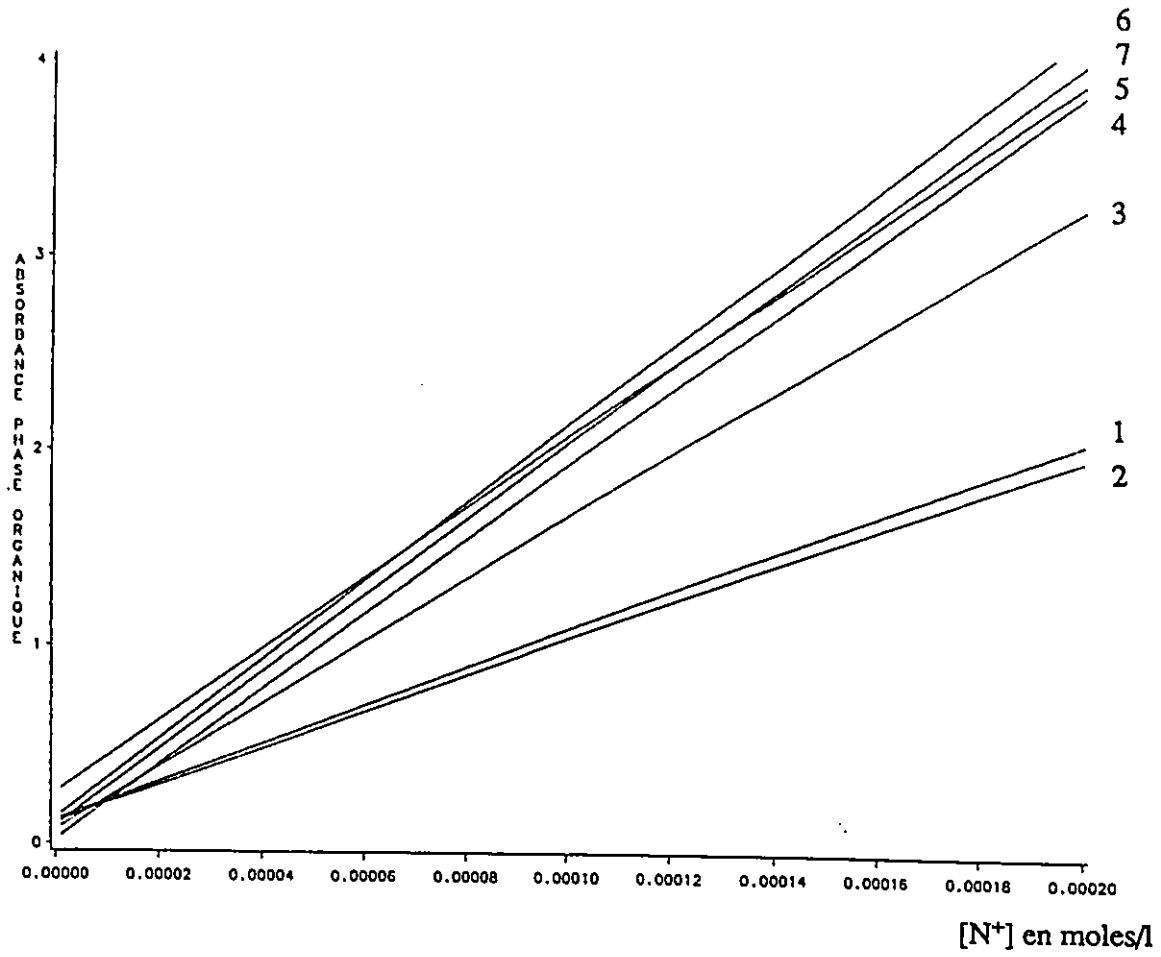


figure 14 : Droites d'étalonnage (méthode colorimétrique)

III-1-3) RESULTATS / MODELISATION

La figure 15 nous montre l'allure des isothermes d'adsorption obtenues pour les différents composés étudiés. Le plateau correspond au taux maximum de cations organiques adsorbés pour la gamme de concentrations étudiées que l'on notera CEC apparente. L'argile possède une valeur de CEC fixe en liaison directe avec les substitutions de cations survenues au niveau de ses couches octaédriques et tétraédriques. Par contre, elle peut accueillir entre ses feuillets une quantité de cations inférieure si l'échange avec les cations alcalins n'est pas totale. Dans le cas d'adsorptions supérieures à la CEC, l'excès de cations est dû soit à l'adsorption d'espèces neutres correspondant aux cations accompagnés de leurs contre-ions, soit à l'adsorption d'espèces chargées positivement, les cations. Ce second cas a pu être observé pour les ions ammonium alkylés qui subissent des attractions de type Van der Waals de la part des cations déjà contenus dans l'argile. Les particules d'argile se chargent alors positivement et retrouvent progressivement leur caractère hydrophilique. Ce phénomène est connu sous le nom de défloculation ou peptisation⁶⁴.

Afin de déterminer avec précision la valeur de la CEC_{app} ainsi que la valeur de la constante d'équilibre qui régit l'échange cationique, pour les différents systèmes, nous avons réalisé une modélisation.

L'idée d'échange cationique suppose qu'au niveau de l'argile, chaque cation organique adsorbé vient se substituer à un ion Na^+ . Un tel mécanisme peut aisément se traduire par l'équilibre chimique^{65,66,67}: $Na^+ - Mont + N^+ \rightleftharpoons N^+ - Mont + Na^+$

(N^+ et Na^+ sont les cations libres en solution; $Na^+ - Mont$ et $N^+ - Mont$ sont les cations adsorbés par l'argile)

La constante de cet équilibre peut s'exprimer de la façon suivante:

$$K = \frac{a_{Na^+} a_{N^+ - Mont}}{a_{Na^+ - Mont} a_{N^+}} = \frac{\gamma_{Na^+} [Na^+] [N^+ - Mont]}{\gamma_{N^+} [N^+] [Na^+ - Mont]}$$

avec $\gamma_{Na^+} / \gamma_{N^+} \approx 1$ en première approximation⁶⁸.

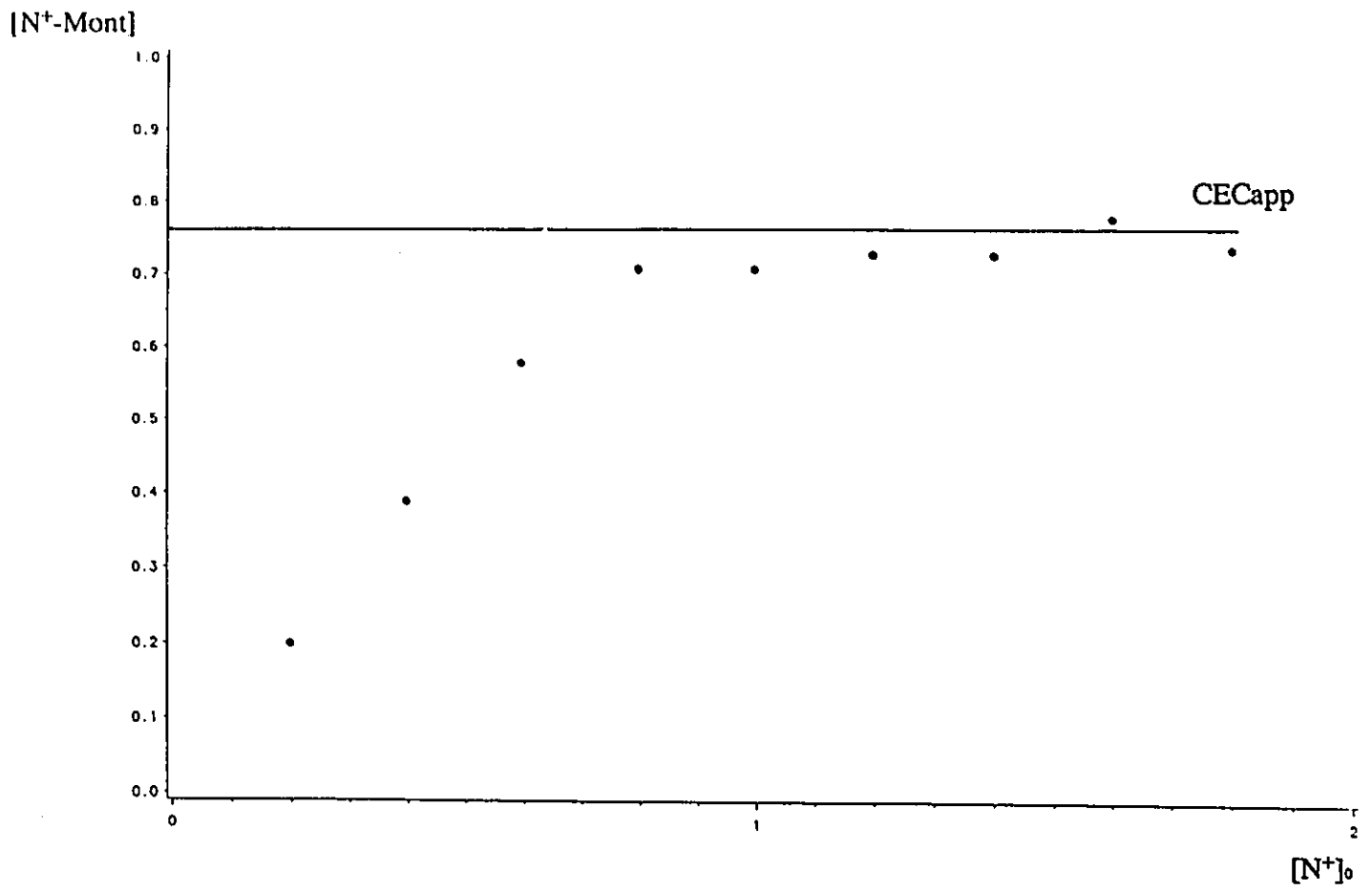


figure 15: Allure des isothermes d'adsorption

La constante d'équilibre peut donc s'exprimer comme un rapport de concentrations:

$$K = \frac{[Na^+][N^+-Mont]}{[N^+][Na^+-Mont]}$$

L'équation des courbes d'adsorption est obtenue à partir de cette dernière expression en introduisant des conditions limites:

- si les concentrations sont exprimées en mmoles/g d'argile, on peut exprimer la CECapp. de la façon suivante:

$$CECapp = [Na^+-Mont] + [N^+-Mont]$$

- le terme "échange cationique" sous-entend l'égalité:

$$[Na^+] = [N^+-Mont]$$

- on peut écrire une équation de conservation de la matière pour le cation organique:

$$[N^+]_0 = [N^+] + [N^+-Mont]$$

Enfin, il faut identifier abscisse et ordonnée. On choisira:

$$- x = [N^+]_0$$

$$- y = [N^+-Mont]$$

L'expression de K devient:

$$K = \frac{y^2}{(CECapp-y)(x-y)}$$

Cette équation du deuxième degré en y comporte deux solutions distinctes. L'utilisation des conditions initiales $x=0$ et $y=0$ permet d'écartier une solution.

L'équation générale des isothermes d'adsorption des cations organiques étudiés, par la Montmorillonite -sodium, est la suivante:

$$y = \frac{K(x+CECapp) - (K^2(CECapp+x) + 4(1-K)K.CECapp.x)^{1/2}}{2(K-1)}$$

D'après les valeurs expérimentales (x,y) obtenues et grâce à l'utilisation d'un programme de régression non linéaire, nous avons pu obtenir les valeurs de K et CECapp pour chaque cation étudié. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

tableau 5: Constante d'équilibre K et CECapparente

Composés	Masse (en g) moléculaire	log K	CECapp en mmoles/g
1 GLY-ET	146	1.3 ± 0.1	0.92 ± 0.02
2 ALA-Me	146	1.7 ± 0.2	0.79 ± 0.02
3 ALA-Et	160	1.6 ± 0.2	0.90 ± 0.02
4 ALA-Pent	202	2.0 ± 0.2	0.75 ± 0.01
5 VAL-Et	188	1.7 ± 0.2	0.83 ± 0.02
6 LEU-Et	202	1.6 ± 0.3	0.86 ± 0.03
7 PHE-Et	236	2.1 ± 0.3	0.72 ± 0.01

On remarque que les valeurs des constantes d'équilibre sont du même ordre de grandeur. Leur amplitude, assez moyenne, traduit cependant un déplacement d'équilibre vers la droite correspondant à une affinité de l'argile pour le cation organique supérieure à son affinité pour le cation sodium. D'autre part, masse moléculaire et logK évoluent globalement dans le même sens. En effet, les forces impliquées dans la complexation sont du type: attraction électrostatique, liaison hydrogène, forces de Van der Waals s'exerçant entre deux molécules ou entre molécules et surface. Avec l'augmentation de la masse moléculaire, la contribution des forces de type Van der Waals se trouvant accrue, elle a pour effet d'accroître l'affinité de l'argile pour les cations organiques.

En ce qui concerne les valeurs de CECapp, leur moyenne 0.82 est une valeur couramment admise pour la CEC de la Montmorillonite-sodium purifiée. Pour expliquer les fluctuations autour de la valeur moyenne, deux cas sont à considérer:

- **CECapp > 0.82**: dans ce cas, il y a total remplacement des cations sodium avec adsorption de quelques cations organiques associés ou non à leur contre ion I⁻.

- **CECapp < 0.82** : dans ce cas, pour des raisons d'encombrement stérique au niveau des espaces interfoliaires, on peut penser que les cations organiques n'ont pu remplacer tous les Na⁺.

Les figures 16 correspondent aux isothermes d'adsorption des cations étudiés. La représentation simultanée des courbes calculées et des points expérimentaux, en bonne correspondance, nous permet de conclure que le modèle adopté est satisfaisant dans la gamme de concentrations investiguées. La figure 17 représente les sept isothermes d'adsorption simultanément. Elles permettent de visualiser les fluctuations de la CECapp entre 0.7 et 0.9 mmoles/g.

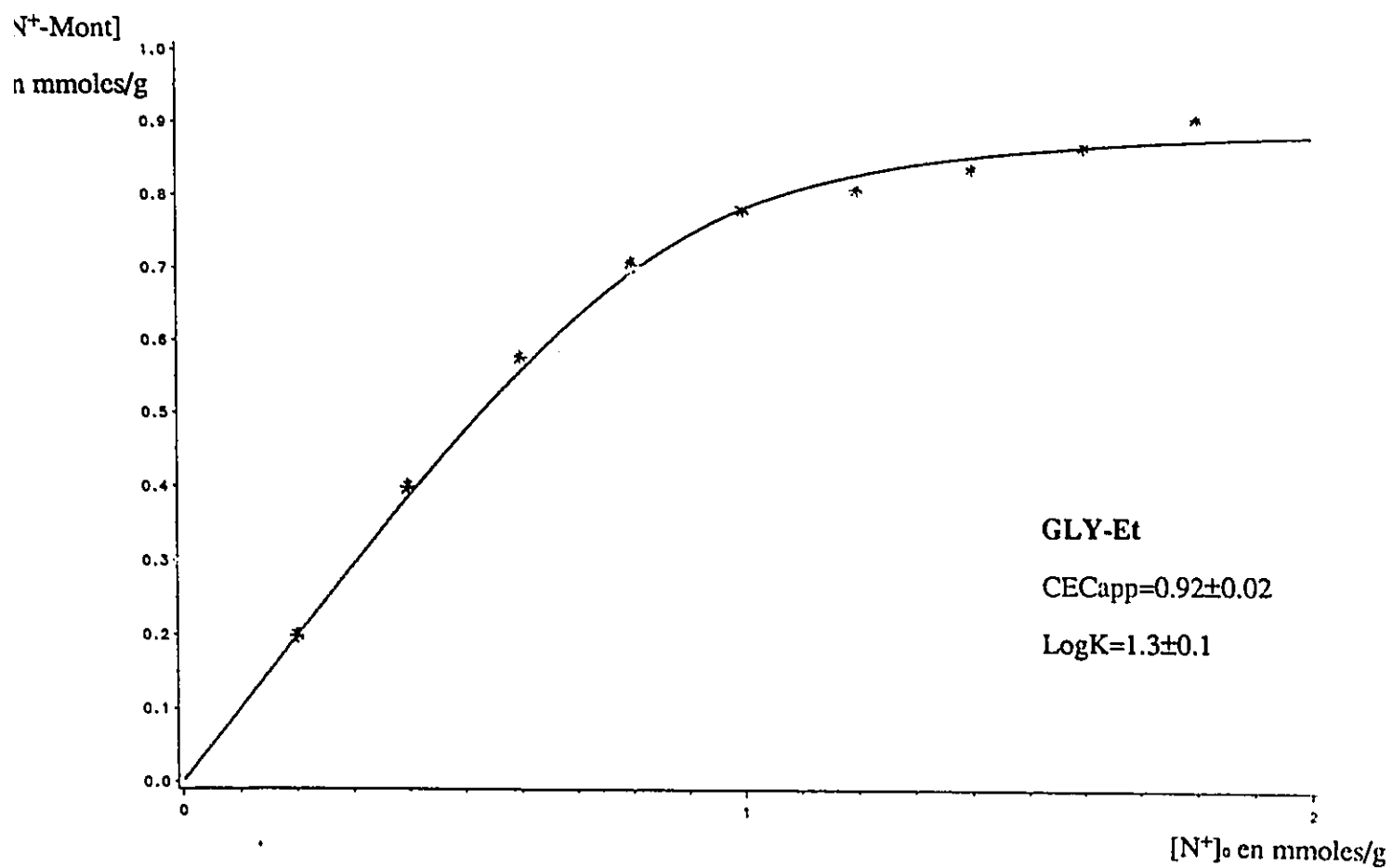


figure 16: a) Isotherme d'adsorption du cation organique 1

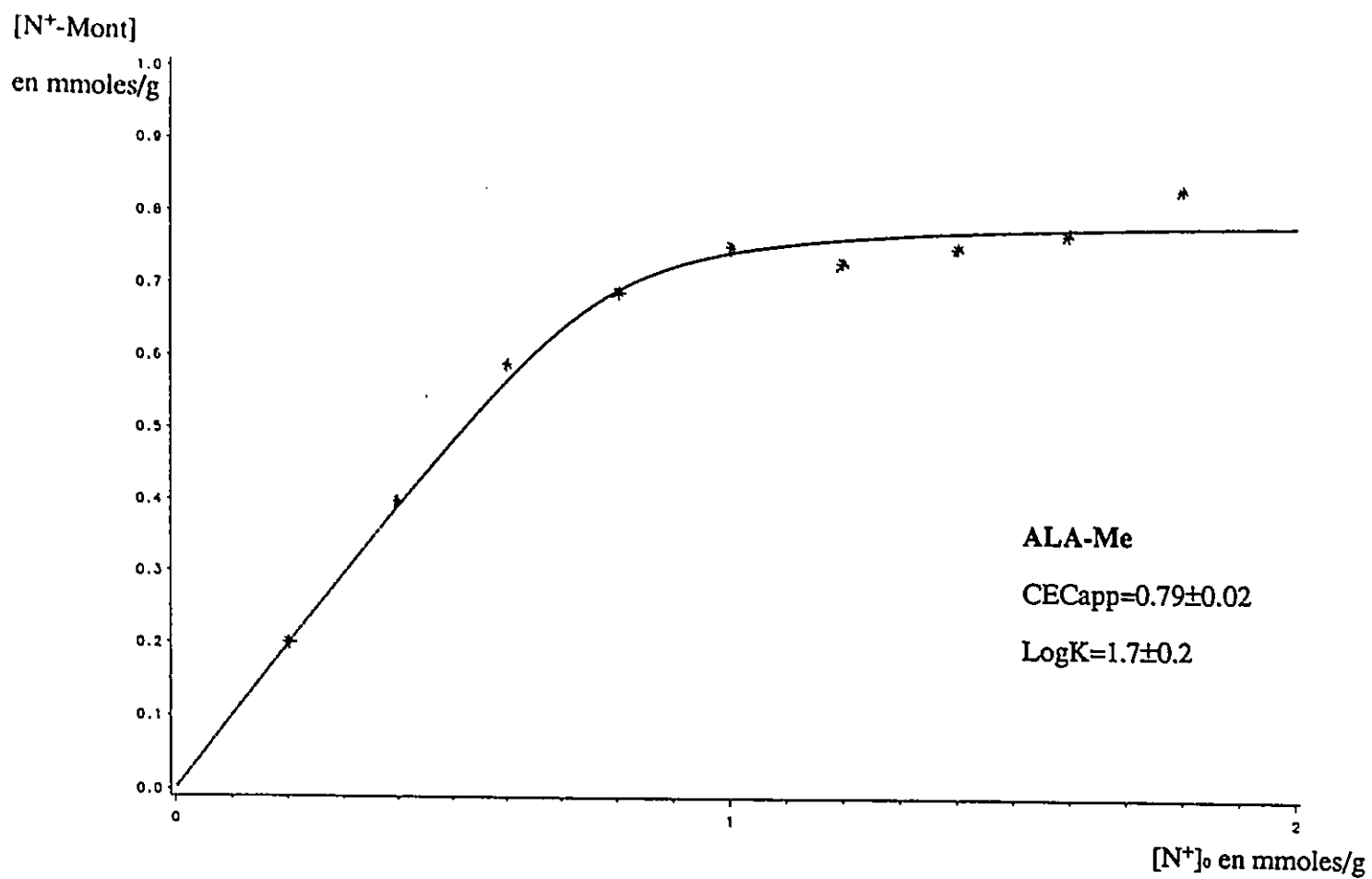


figure 16 : b) Isotherme d'adsorption du cation organique 2

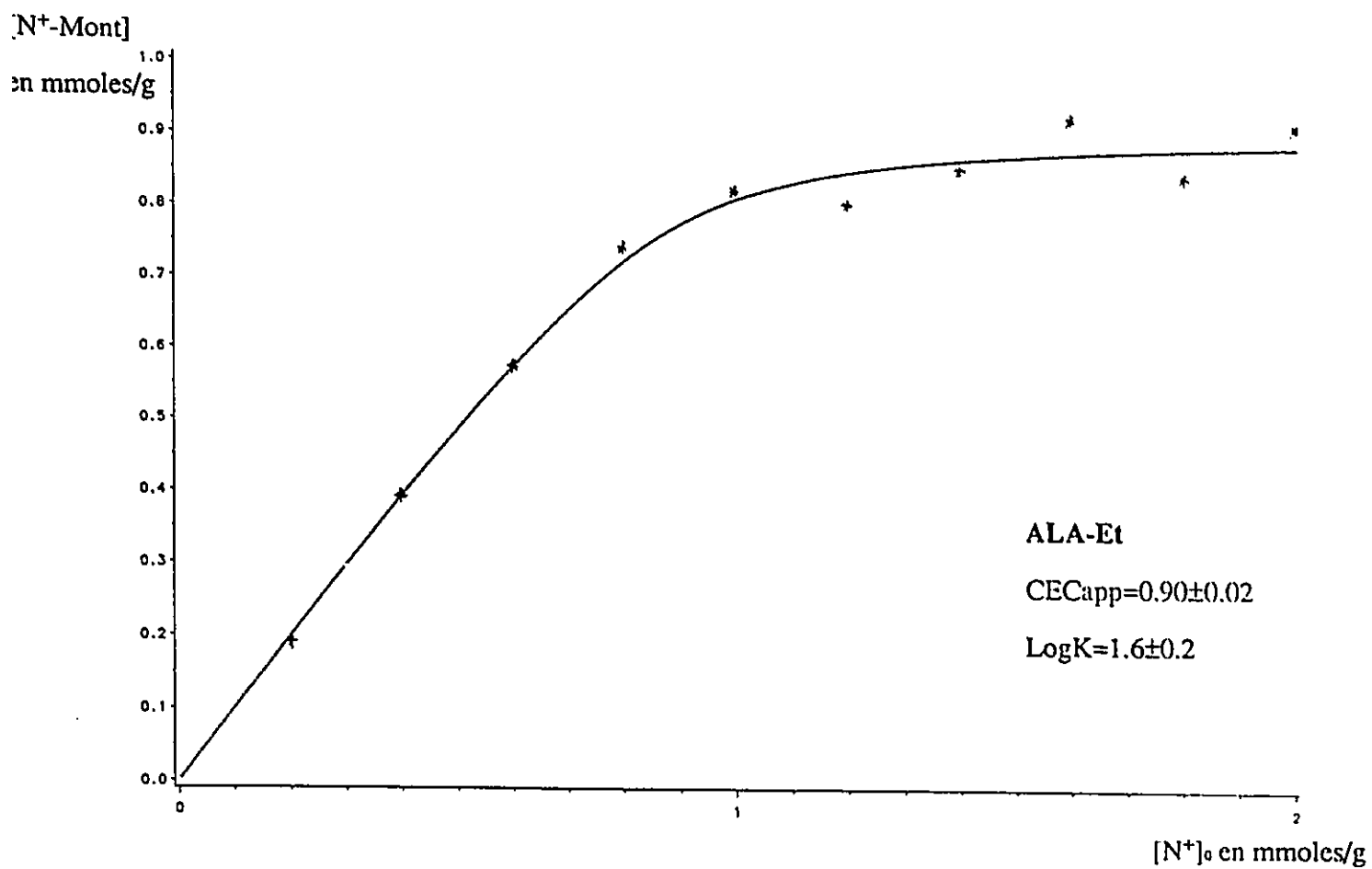


figure 16: c) Isotherme d'adsorption du cation organique 3

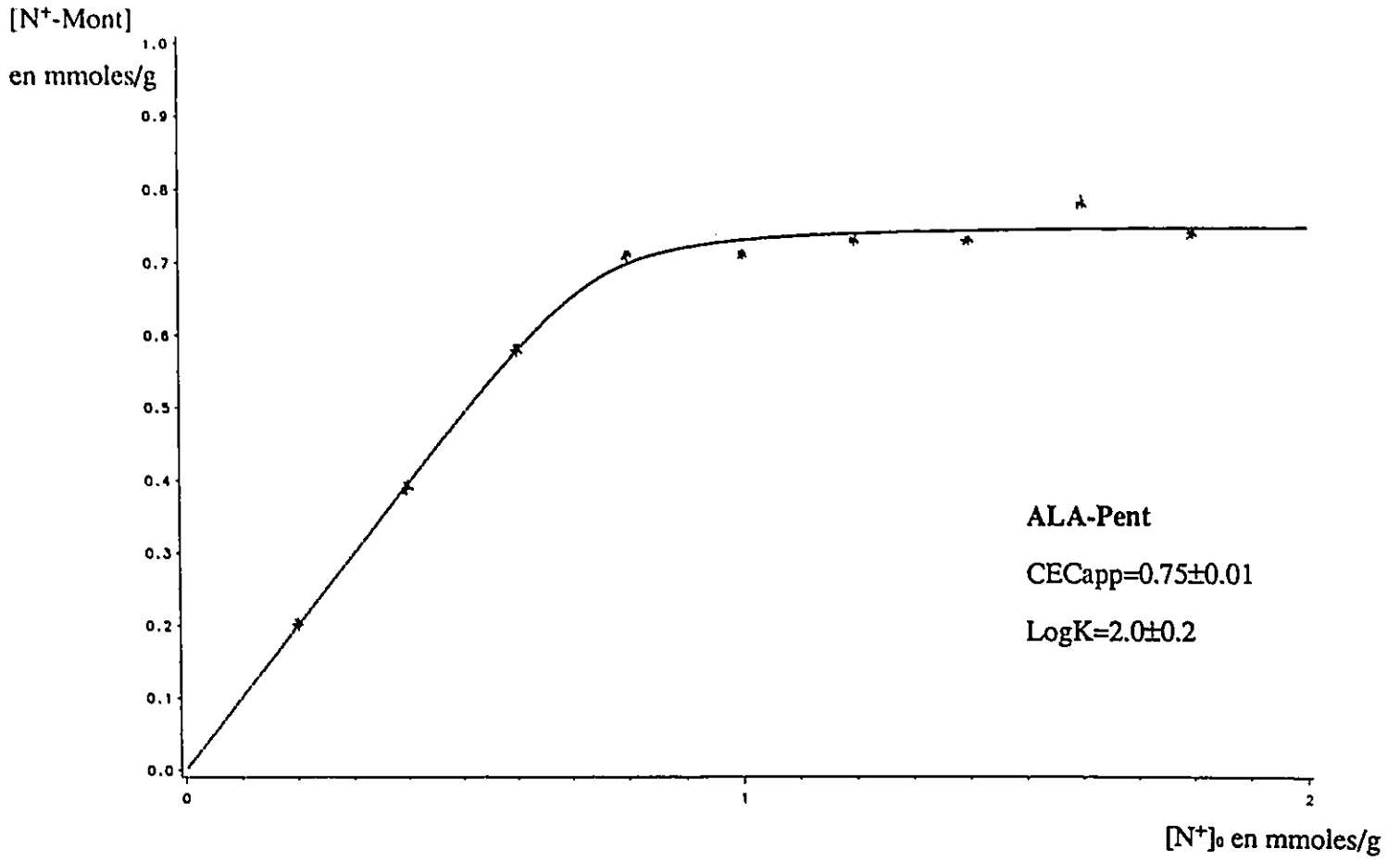


figure 16: d) Isotherme d'adsorption du cation organique 4

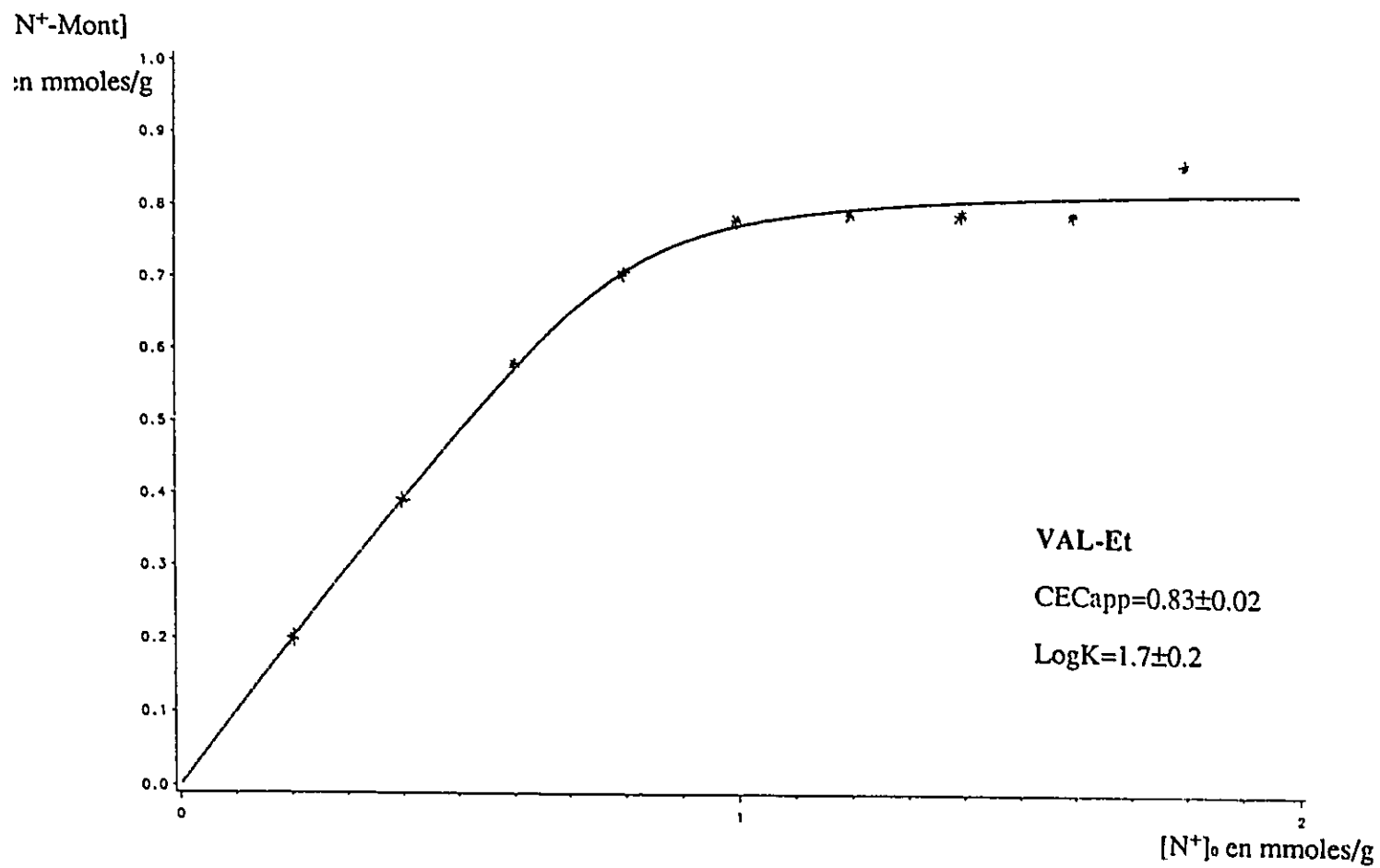


figure 16 : e) Isotherme d'adsorption du cation organique 5

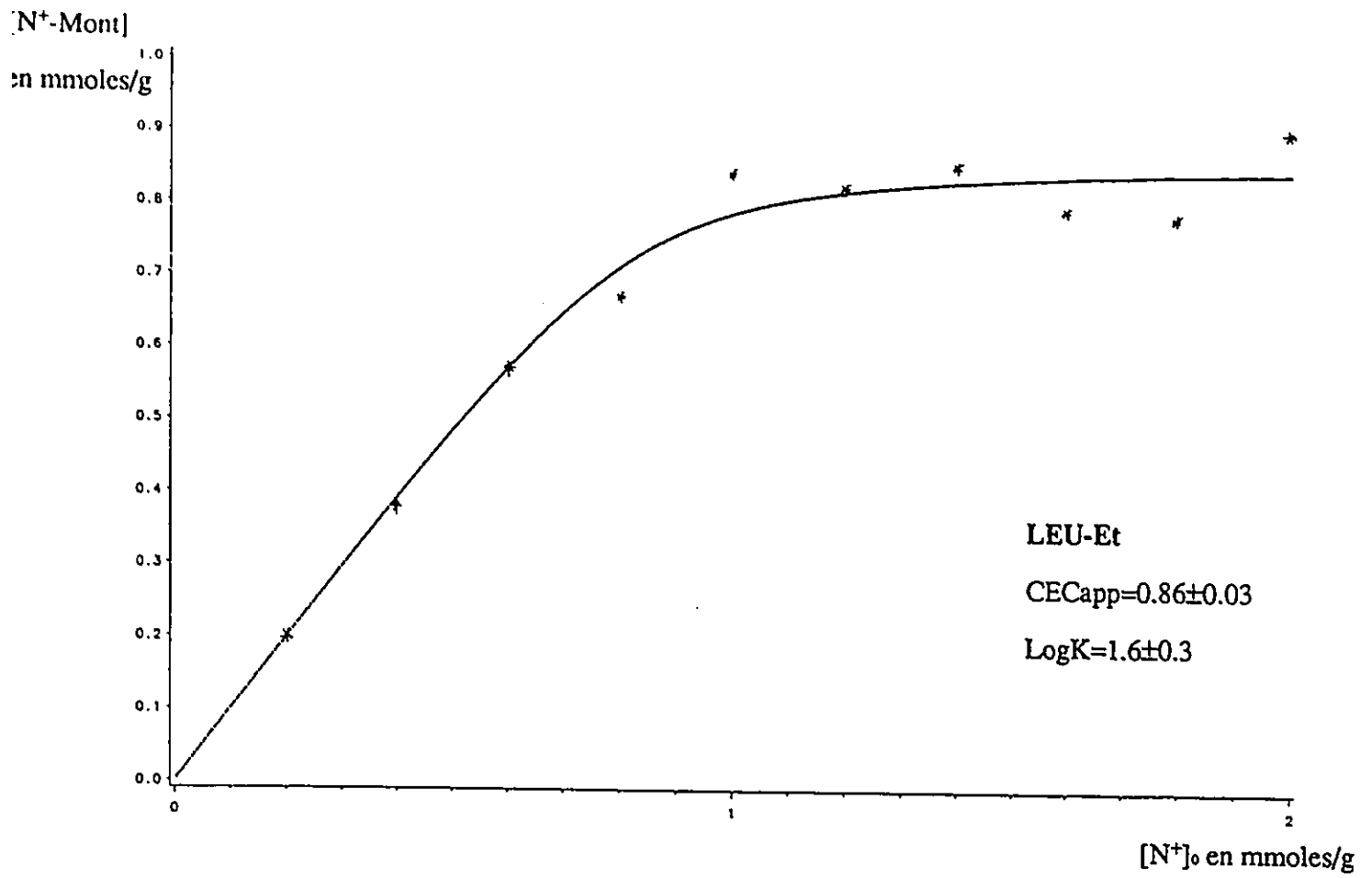


figure 16: f) Isotherme d'adsorption du cation organique 6

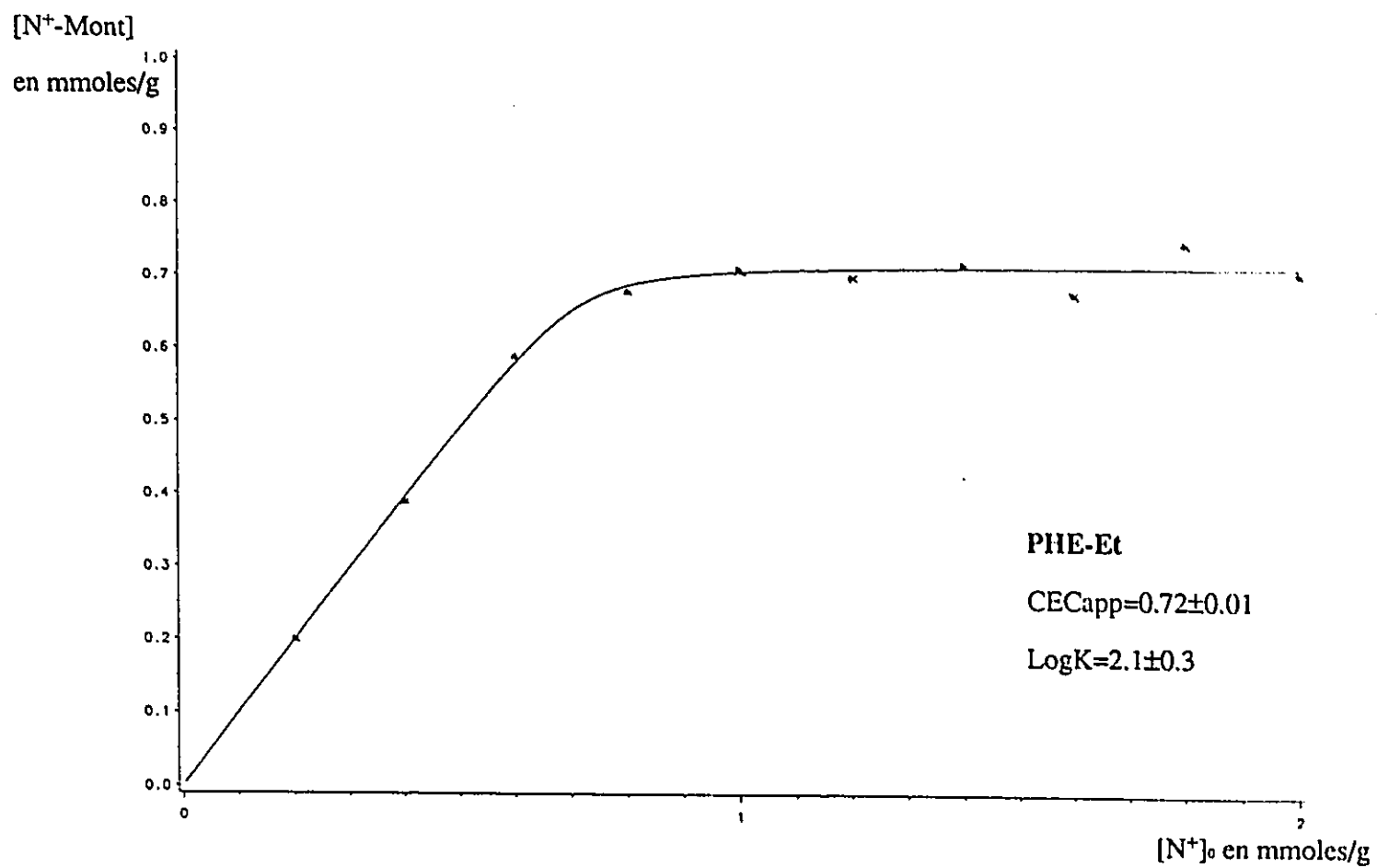


figure 16 : g) Isotherme d'adsorption du cation organique 7

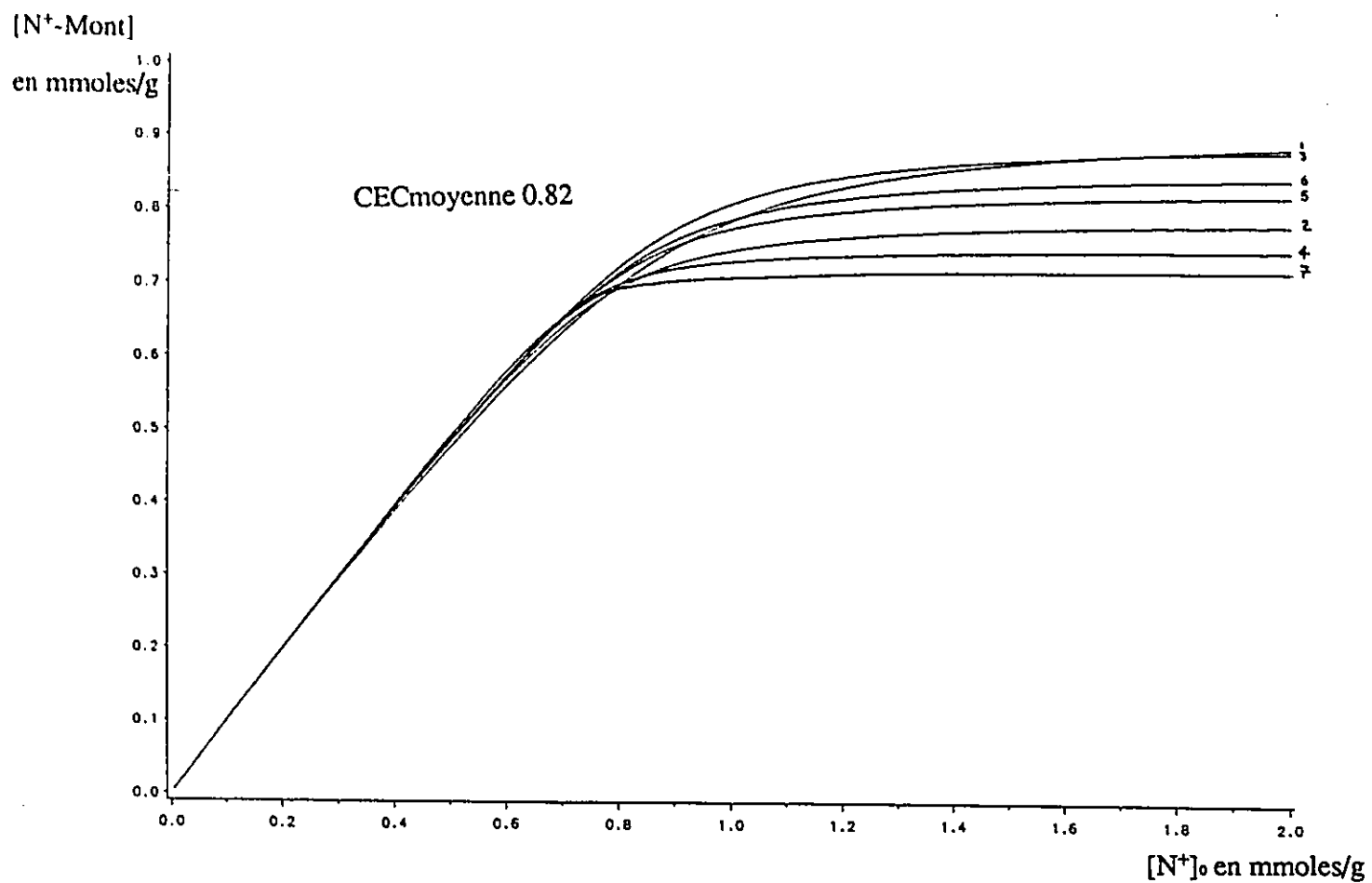


figure 17: Isothermes d'adsorption des cations organiques

(a_{ref} et a_{Na^+} représentent l'activité des ions Na^+ . a_{X^+} représente l'activité d'autres ions X^+ , présents en solution et susceptibles d'interférer avec Na^+).

La force électromotrice E indiquée par le potentiomètre peut donc s'exprimer de la façon suivante:

$$E = E_2 + \Delta\Phi_M - E_1 = \text{cte} + \Delta\Phi_M$$

$$\text{comme } \Delta\Phi_M = RT/\mathcal{F} \ln (a_{\text{Na}^+} + k_{\text{Na}^+, \text{X}^+} a_{\text{X}^+}) / (a_{\text{ref}})$$

($k_{\text{Na}^+, \text{X}^+}$ coefficient de sélectivité de l'électrode spécifique du Na^+ vis à vis des ions X^+):

$$E = \text{cte} + RT/\mathcal{F} \ln (a_{\text{Na}^+} + k_{\text{Na}^+, \text{X}^+} a_{\text{X}^+})$$

En première approximation, les problèmes d'interférence de Na^+ avec d'autres ions sont négligés. Ce qui se traduit par: $k_{\text{Na}^+, \text{X}^+} a_{\text{X}^+} \ll a_{\text{Na}^+}$

$$\text{On obtient: } E = \text{cte} + RT/\mathcal{F} \ln a_{\text{Na}^+}$$

La mesure potentiométrique d'une solution contenant des ions Na^+ est proportionnelle à l'activité de ces ions. Cependant, on s'intéresse à une proportionnalité avec les concentrations des ions et non leurs activités. Comme $a_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Na}^+} c_{\text{Na}^+}$ avec $\log \gamma = -0.5091 n^2 I^{1/2}$

n = charge de l'ion considéré

$$I = \text{force ionique de la solution} = \sum_i n_i^2 c_i^2$$

$$\text{Ainsi, } E = \text{cte} + \underbrace{RT/\mathcal{F} \ln \gamma_{\text{Na}^+}}_A + RT/\mathcal{F} \ln c_{\text{Na}^+}$$

- à faible concentration, $\gamma \approx 1$ et $A=0$

- à plus forte concentration, $\gamma_{\text{Na}^+} = f(c_{\text{Na}^+})$, afin d'obtenir une proportionnalité entre E et c , une solution concentrée en ions tels que $k_{\text{Na}^+, \text{X}^+} \ll 1$ est ajoutée aux solutions à analyser. La force ionique est fixée. $\gamma = \text{cte}$ donc $A = \text{cte}$.

III-2-2) OBTENTION DE DROITES D'ETALONNAGE

Deux droites d'étalonnage, répondant aux deux situations précédemment décrites: faibles et fortes concentrations, ont été déterminées. (cf figure 19)

La droite 1 correspond au cas des fortes concentrations: $[N^+]_0 > 0.6$ mmoles/g

La force ionique a été fixée par utilisation d'une solution NH_4Cl , triéthanolamine⁷⁰. La concentration d'une solution inconnue est donnée par la relation:

$$c = \exp (E - 69.27)/22.43$$

La droite 2 correspond au cas des faibles concentrations: $[N^+]_0 < 0.6$ mmoles/g

$$c = \exp (E - 37.92)/15.71$$

L'utilisation de cette droite s'est avérée indispensable. En effet, lorsque l'on étudie des échantillons dont le remplacement des ions sodium n'est que partiel, même après plusieurs heures de centrifugation, la sédimentation de l'argile n'est pas totale, ce qui signifie qu'il reste des particules d'argile en solution. Ainsi, l'ajout d'ions, destinés à fixer la force ionique, provoque un remplacement des ions sodium au niveau des espaces interfoliaires de l'argile. La mesure des concentration en sodium est alors surévaluée.

III-2-3) RESULTATS

Les figures 20 montrent la parfaite correspondance entre les isothermes de désorption du sodium et d'adsorption du cation organique pour les différents systèmes étudiés. Ceci permet de confirmer qu'il y a bien eu "échange cationique", entre les cations sodium et organiques, au niveau de l'argile et non une simple adsorption des cations organiques accompagnés de leur contre-ion.

On peut également observer cette correspondance en proposant des valeurs du taux maximum de sodium désorbé, obtenu en moyennant les valeurs $[Na^+]$ pour des concentrations $[N^+]_0$ comprises entre 1.2 et 2 mmoles/g. Les résultats sont présentés tableau 6 et accompagnés des valeurs CECapp.

Ce contrôle systématique du taux de sodium est également important pour juger de la qualité de la purification de l'argile. En effet, c'est au travers des premières mesures que nous avons pu constater que de simple lavages eau/acétone sont insuffisants pour éliminer l'excès de chlorure de

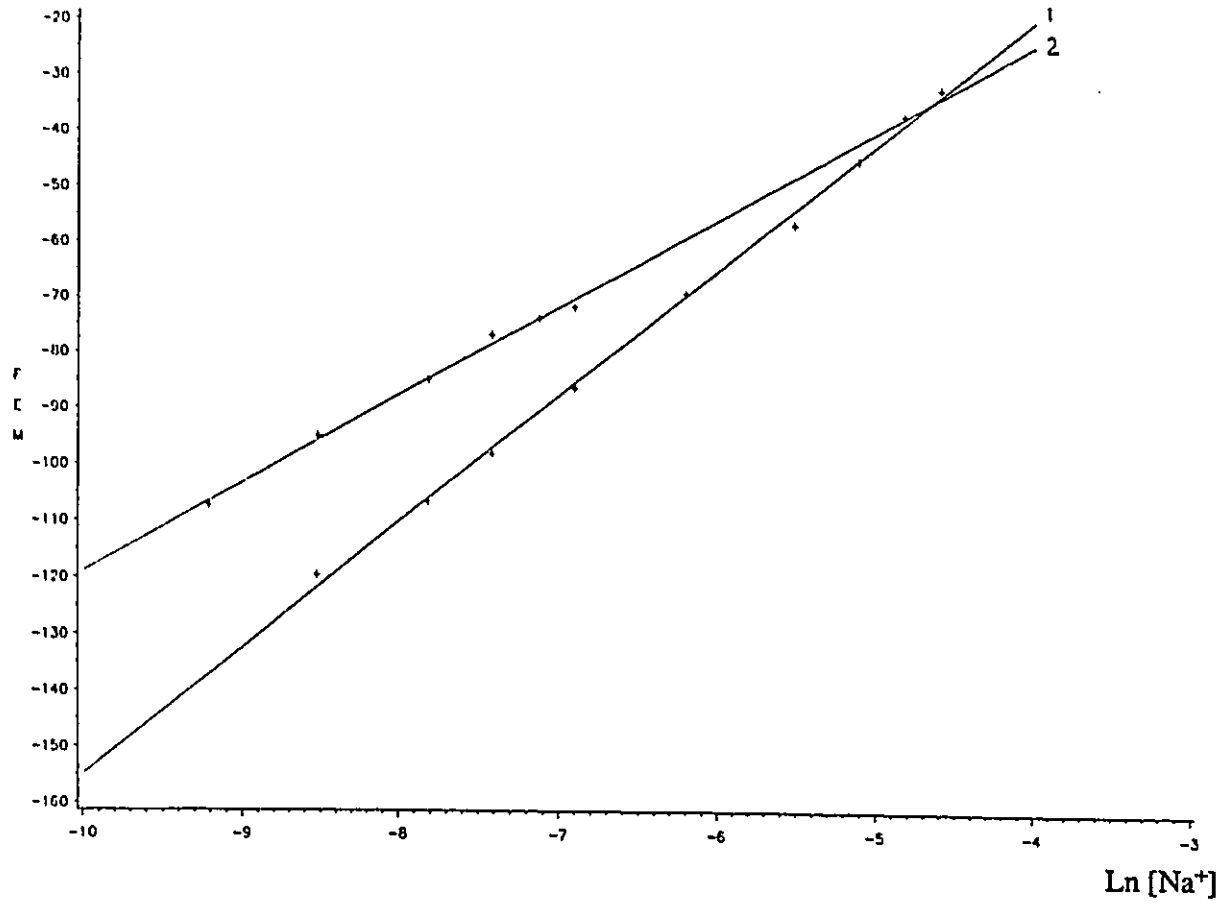


figure 19: Droites d'étalonnage (électrode spécifique)

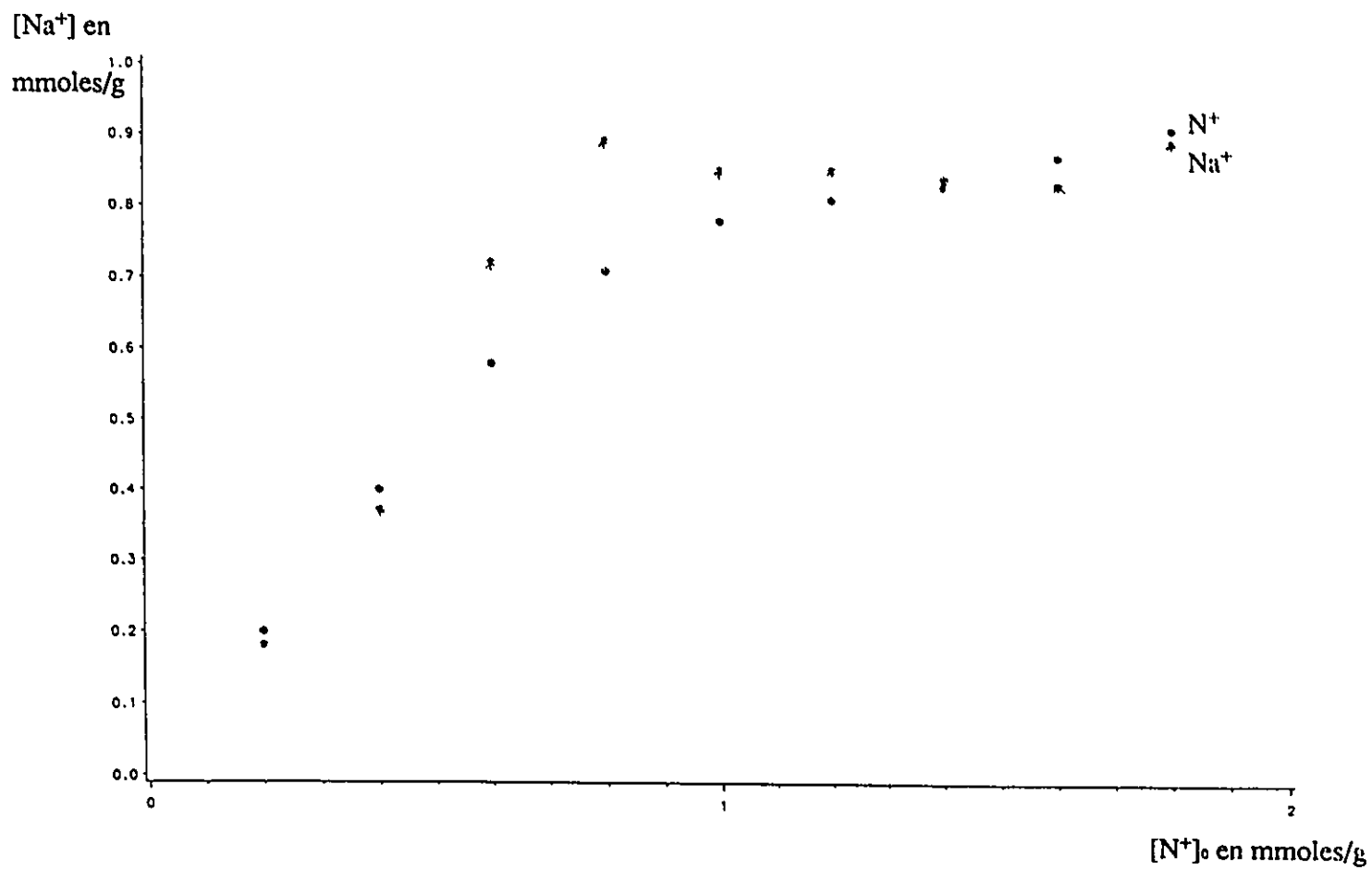


figure 20 · a) Isotherme de désorption du cation sodium
(GLY-Et)

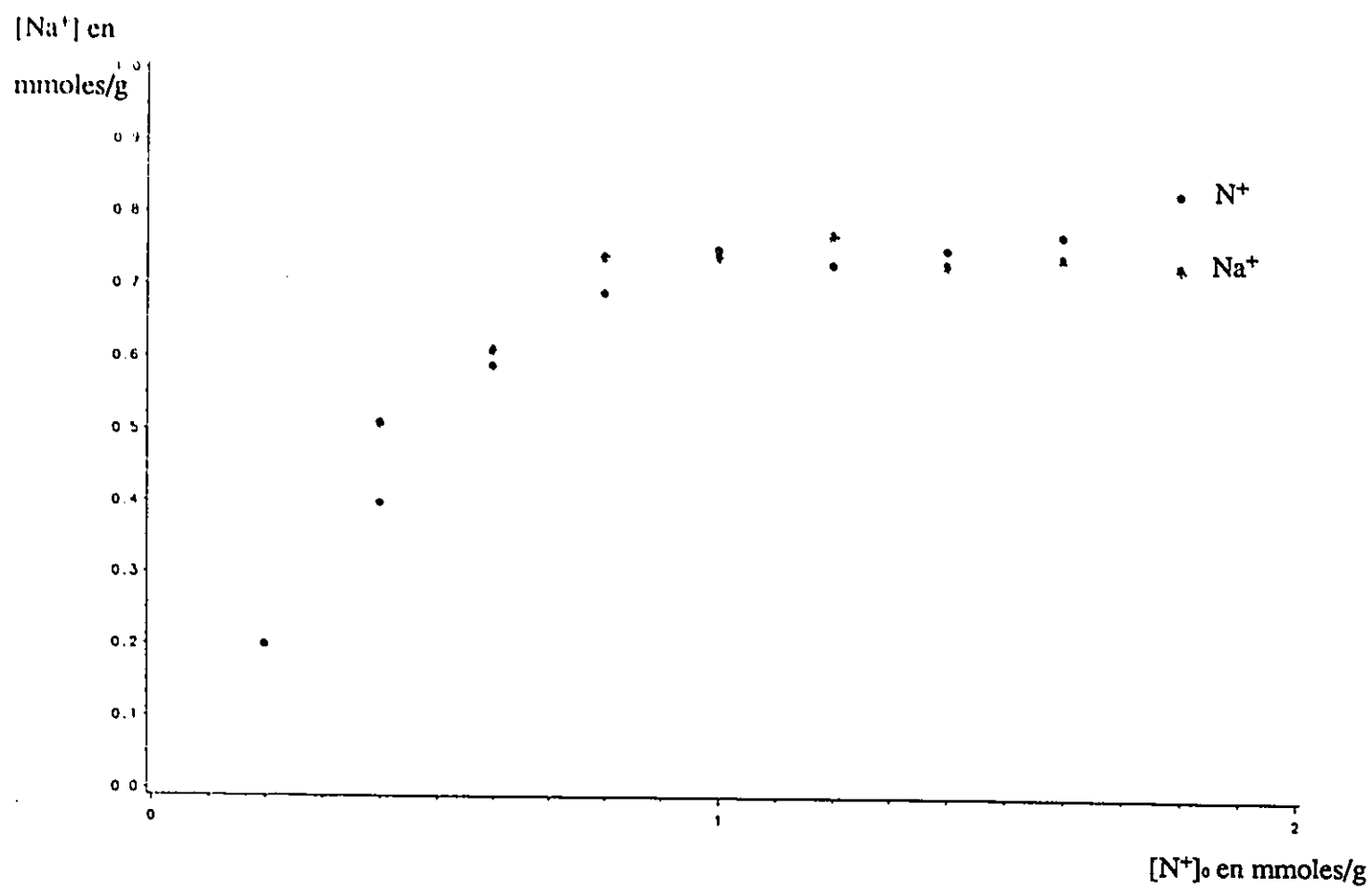


figure20: b) Isotherme de désorption du cation sodium
(ALA-Me)

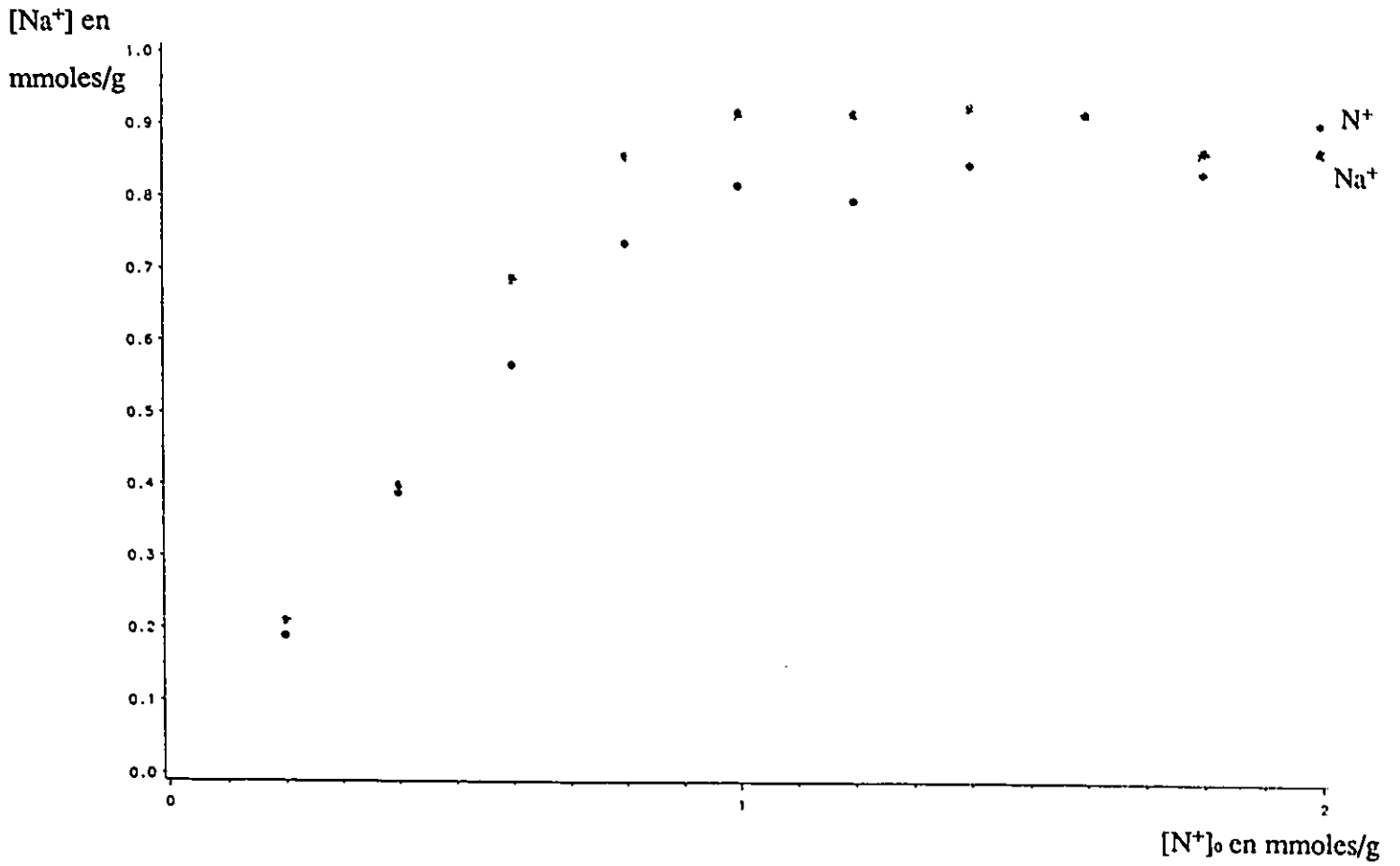


figure 20 : c) Isotherme de désorption du cation sodium
(ALA-Et)

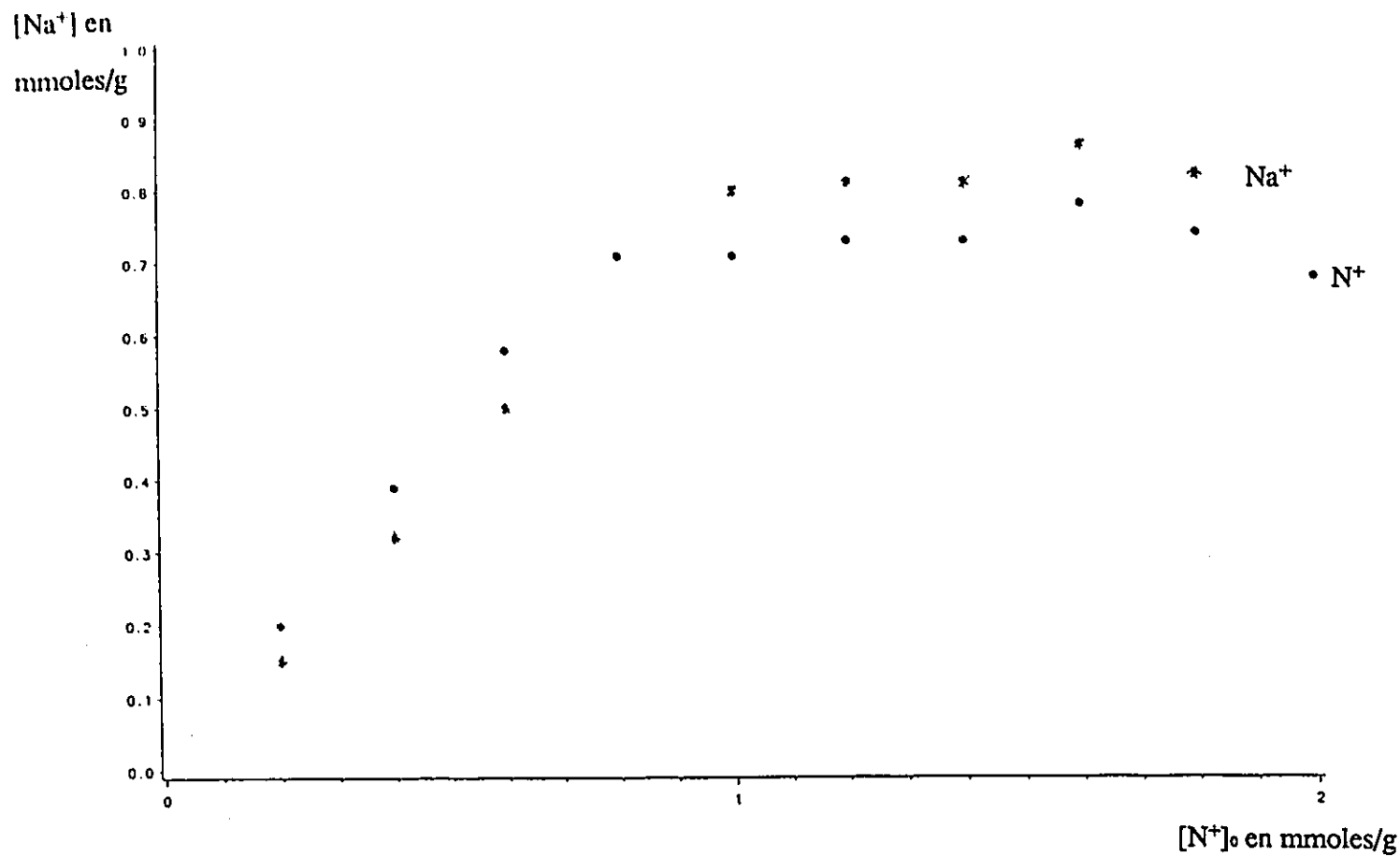


figure 20: d) Isotherme de désorption du cation sodium
(ALA-Pent)

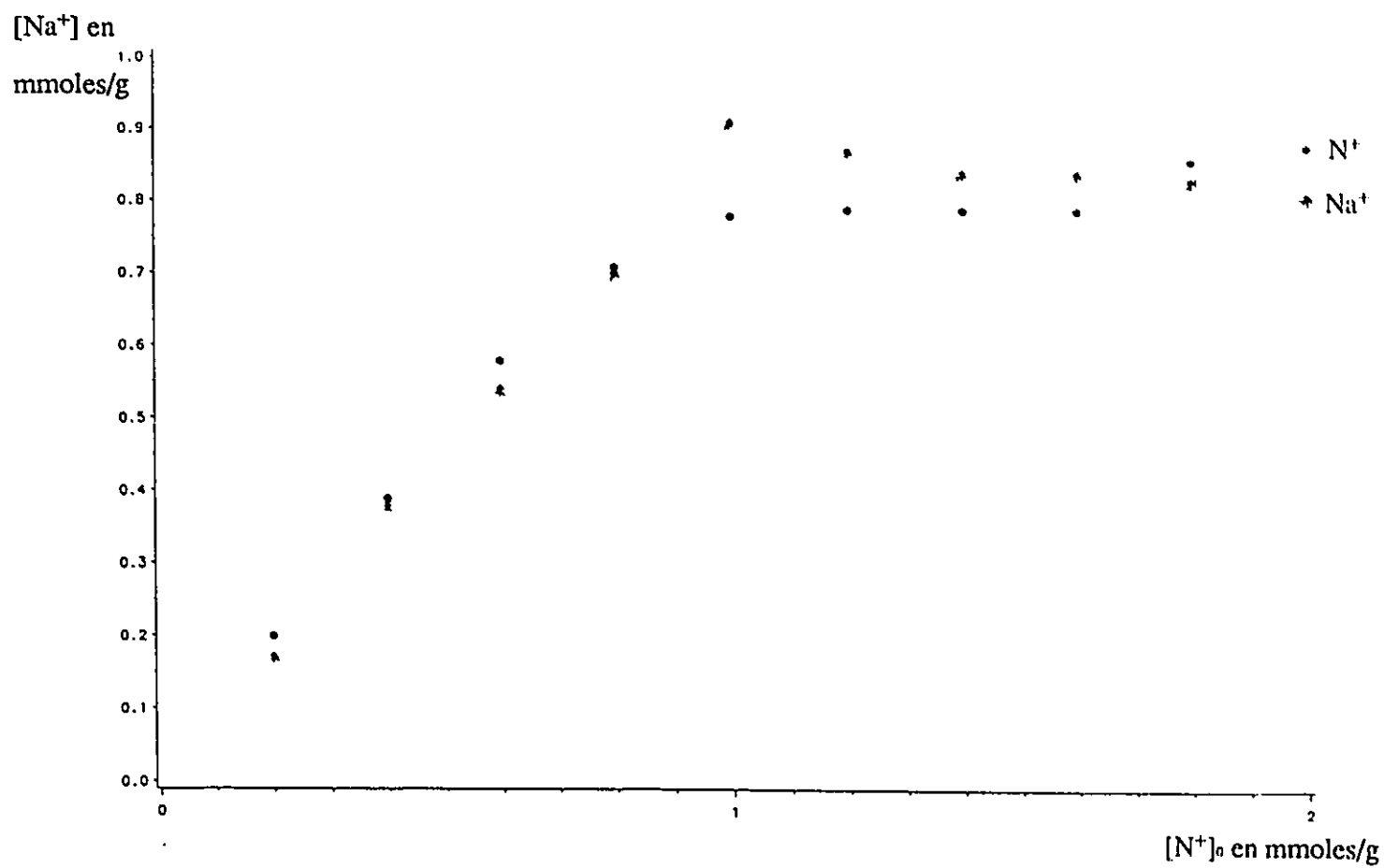


figure 20: e) Isotherme de désorption du cation sodium
(VAL-Et)

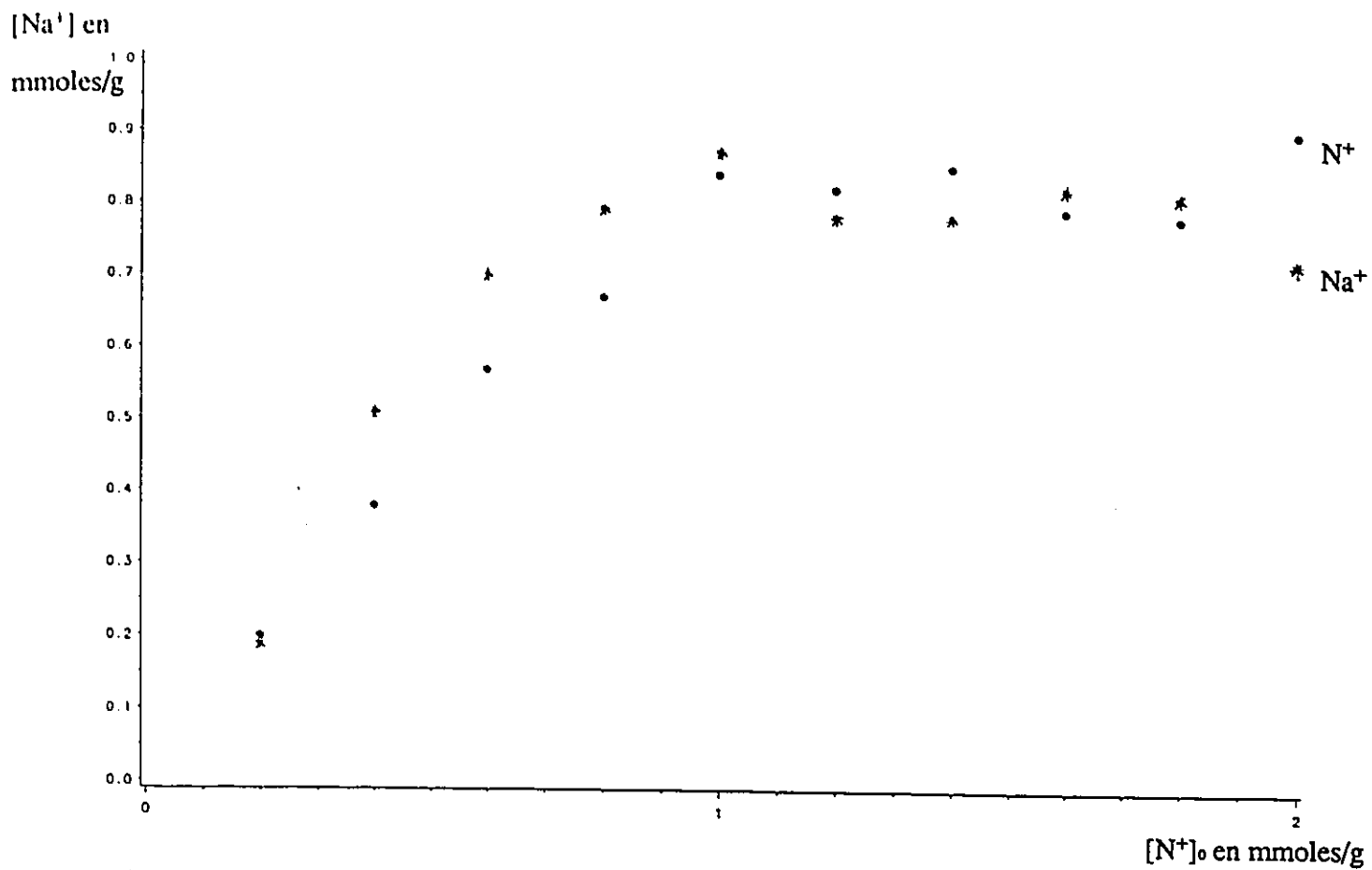


figure 20: f) Isotherme de désorption du cation sodium
(LEU-Et)

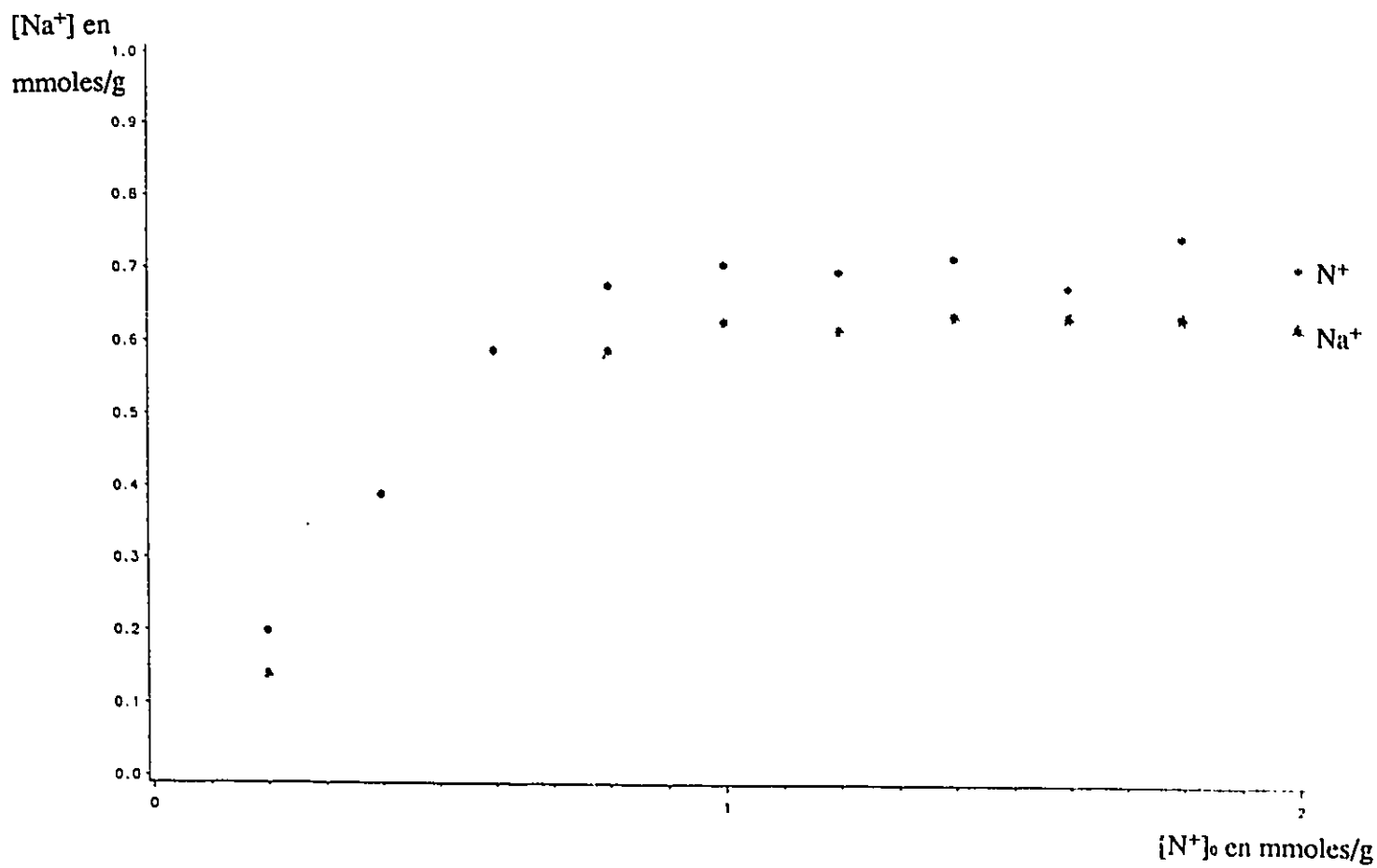
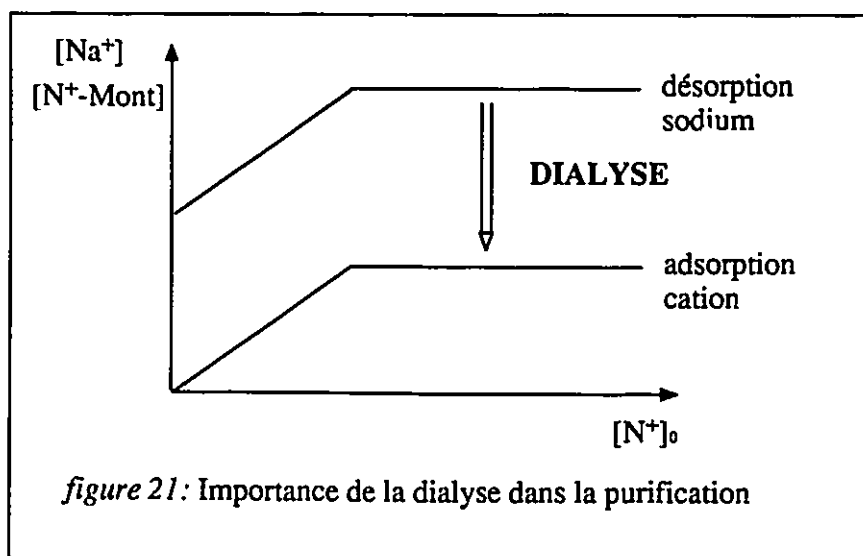


figure 20: g) Isotherme de désorption du cation sodium
(PHE-Et)

sodium au cours de la purification de l'argile⁴⁰. En effet, les courbes de désorption du sodium se trouvaient translattées par rapport aux courbes d'adsorption des cations organiques, comme l'indique la figure 21. L'introduction d'une étape de dialyse, dans la purification de l'argile, a permis de s'affranchir totalement du NaCl en excès.

tableau 6: Comparaison du taux de sodium désorbé et du taux de cations adsorbés en mmoles/g.

Composés	Sodium désorbé	CECapp
GLY-Et	0.85	0.92
ALA-Me	0.74	0.79
ALA-Et	0.90	0.90
ALA-Pent	0.83	0.75
VAL-Et	0.83	0.83
LEU-Et	0.78	0.86
PHE-Et	0.64	0.72



III-3) DIFFRACTION DE RAYONS X

L'analyse interférentielle de rayons X diffractés par des argiles se présentant sous la forme de poudres, est une technique couramment utilisée pour obtenir des renseignements sur leurs structures cristallines et notamment sur la mesure des espaces interfoliaires. Ces informations sont destinées à confirmer la présence des cations organiques entre les feuillets de l'argile. Après avoir discuté du principe de la diffraction de rayons X appliquée aux argiles et de l'élucidation d'un spectre, nous présenterons les résultats.

III-3-1) PRINCIPE⁷¹

- Source de rayons X

L'émission de rayons X peut être générée par freinage brutal d'électrons. La figure 22 représente le spectre des radiations obtenues. Il comporte un fond continu correspondant à la courbe d'émission du corps noir et un spectre caractéristique de l'anticathode, utilisée pour la décélération des électrons. Le doublet $K\alpha_1\alpha_2$ provient de l'échange d'un électron entre les couches K et L qui s'accompagne d'adsorption ou d'émission d'un photon. ($K\alpha$ est pris comme valeur moyenne). La raie $K\beta$ est associée au passage d'électrons de la couche K à M.

L'utilisation de filtres permet de ne sélectionner qu'une radiation: $K\alpha$, afin de disposer d'un faisceau de rayons X parfaitement monochrome.

La longueur d'onde de cette raie dépend de l'élément constitutif de l'anticathode. Ainsi:

Elément	Ag	Mo	Cu	Co	Fe	Cr
λ en Å	0.5616	0.7114	<u>1.5424</u>	1.7908	1.9379	2.2915

Notre choix s'est porté sur une anticathode en cuivre.

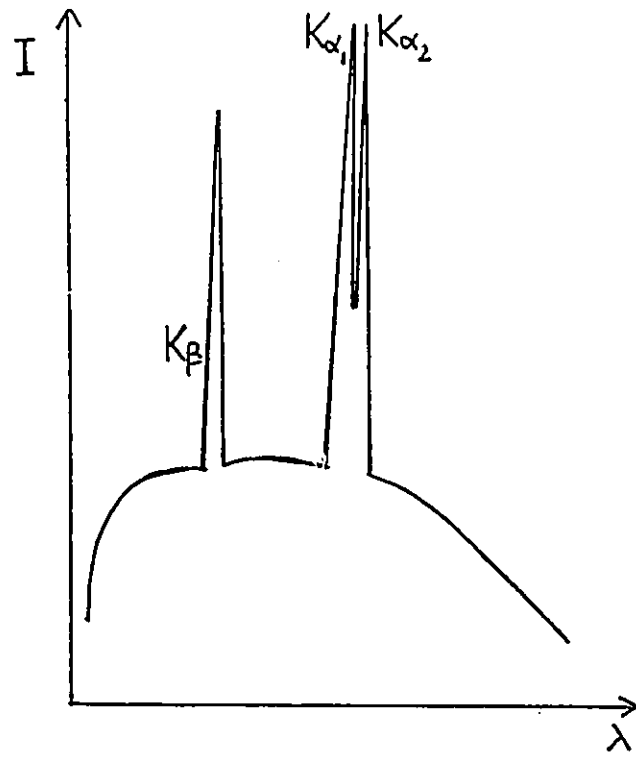


figure 22: Spectre d'émission des rayons X

- Principe de la diffraction

Un faisceau de rayons X incidents I, de longueur d'onde λ , tombant sur la surface d'un cristal est réfléchi pour chaque atome présent sur la surface. (cf figure 23)

On parlera de diffraction dans le cas où le rayonnement réfléchi R se produit dans des directions privilégiées de l'espace, grâce au caractère cristallisé de la matière. Le déphasage des rayons réfléchis est alors égal à un nombre entier de longueur d'onde. Ce phénomène peut se traduire par la loi de Bragg:

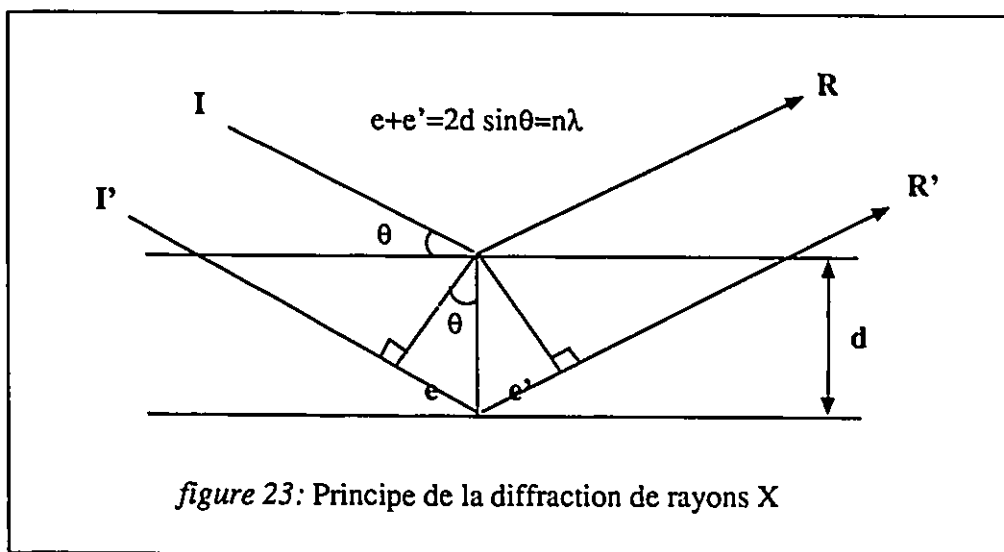
$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

λ longueur d'onde de la source

θ angle d'incidence

d distance entre deux atomes consécutifs du réseau

n nombre entier



- Principe du diffractomètre

La figure 24 est une représentation schématique d'un diffractomètre⁷². Le système comprend une source de rayons X (A). L'échantillon (B), monté sur un support mobile, forme un angle θ avec la source. (C) représente le compteur de rayons diffractés. Il se déplace sur l'arc du goniomètre en fonction de l'angle d'incidence, afin d'enregistrer les éventuels rayons diffractés. (D) est l'enregistreur qui imprime l'intensité I des rayons diffractés en fonction de 2θ (ou d par utilisation de la loi de Bragg).

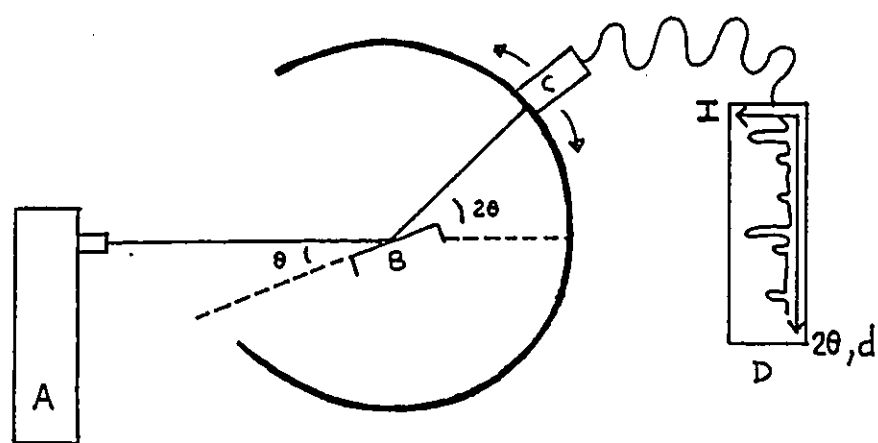
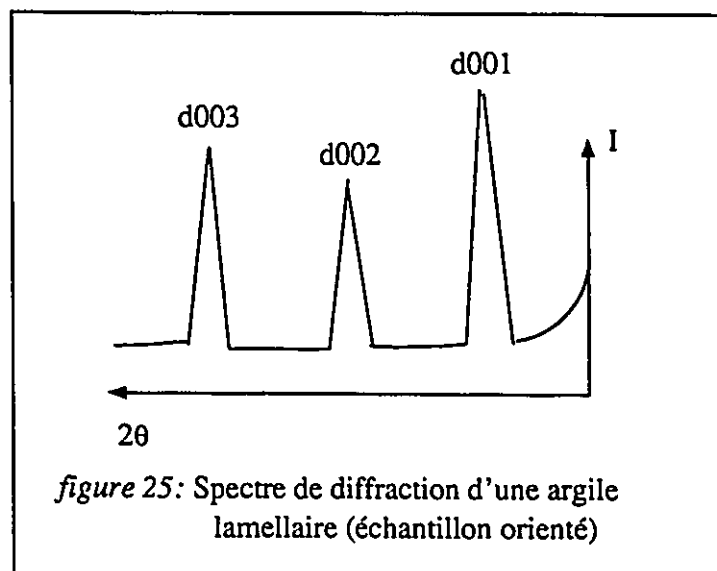


figure 24 : Diffractomètre

La position des pics, leur forme et leur intensité permettent de tirer diverses informations sur la structure cristalline. Mais, nous ne nous intéresserons qu'à la position des pics, régie par la loi de Bragg, qui nous renseigne sur la mesure des espaces interfoliaires.

Un spectre de diffraction typique est représenté figure 25. Il correspond au cas d'une analyse unidimensionnelle où l'on n'observe que les réflexions équidistantes identifiées au moyen de tables. (ceci nécessite la préparation d'un échantillon parfaitement orienté). Elles représentent toutes le plan (001), mais correspondent à différentes valeurs de n dans la loi de Bragg. La notation adoptée est la suivante: on parlera de réflexions $d00n$.



La mesure de $d001$ moyen est donnée par la relation:

$$d001 \text{ moy} = (d001 + 2 d002 + 3 d003 + 4 d004 + \dots) / (1+2+3+4+\dots)$$

Quant à $d001$, appelé unité structurale, il représente la périodicité entre les feuillets (cf figure 4). Il correspond donc à une mesure de l'espace interfoliaire c , additionnée de l'épaisseur du feuillet 2:1 soit 9.6\AA . Cette valeur de 9.6\AA peut être obtenue expérimentalement par mesure de $d001$, dans le cas de la Montmorillonite totalement déshydratée où l'on assiste à un contact entre feuillets consécutifs⁷³. La mesure de l'espace interfoliaire c est donc donnée par la relation:

$$c(\text{\AA}) = d001 - 9.6$$

La figure 26 représente le spectre d'une argile organique (VAL-Et). Les réflexions 001, 003, 004 ont pu être aisément identifiées. Mais, elles sont accompagnées de quelques autres réflexions. L'hypothèse d'impuretés (quartz, NaCl, mica...) est rejetée car le produit de départ, la Montmorillonite sodium n'en comporte pas. (La figure 27 correspond au spectre de diffraction de la Montmorillonite-Na⁺purifiée. Les réflexions caractéristiques du quartz: $d=3.34\text{Å}$ ($I=100$) et $d=4.26\text{Å}$ ($I=20$), du NaCl: $d=2.82\text{Å}$ ($I=100$) et $d=1.99\text{Å}$ ($I=60$), du mica: d variable suivant le type de mica, sont absentes). D'autre part, la structure de l'argile ne peut avoir été totalement bouleversée par un simple échange cationique puisque l'intercalation de cations est un processus réversible.

L'interprétation retenue est donc la suivante: l'échantillon n'est pas orienté. En effet, les échantillons sont préparés par dépôt, sur une plaque de verre, de quelques gouttes d'une suspension d'argile dans l'eau. Dans le cas de la Montmorillonite-sodium, les particules d'argile se déposent et s'orientent progressivement pendant que l'eau s'évapore. Dans le cas de la "Montmorillonite organique", la floculation provoque un dépôt immédiat des particules et empêche l'orientation. Les pics supplémentaires correspondent donc aux réflexions hkl. Ceci est confirmé par la présence systématique de 060 pour $d=1.492-1.504\text{Å}$, réflexion caractéristique des structures dioctaédriques qui ne s'observe que sur des échantillons non orientés⁷⁴.

Enfin, la figure 28 compare l'argile brute, l'argile purifiée en éliminant le chlorure de sodium en excès par lavage⁴⁰ et l'argile purifiée en éliminant le chlorure de sodium par dialyse (processus décrit p19). Dans le cas de l'argile brute, on constate la présence de réflexions caractéristiques du quartz ($d=3.35\text{Å}$, $d=4.27\text{Å}$), feldspat ($d=3.22\text{Å}$) qui ont disparu après purification. Dans le cas de l'argile purifiée par lavage, les réflexions $d=2.82\text{Å}$ et $d=1.99\text{Å}$ signalent la présence de chlorure de sodium. Ces pics ont totalement disparu dans le cas de l'argile purifiée par dialyse. Ces résultats confirment la nécessité de l'étape de purification mais également l'utilité de la diffraction de rayons X pour le contrôle de la pureté de l'argile.

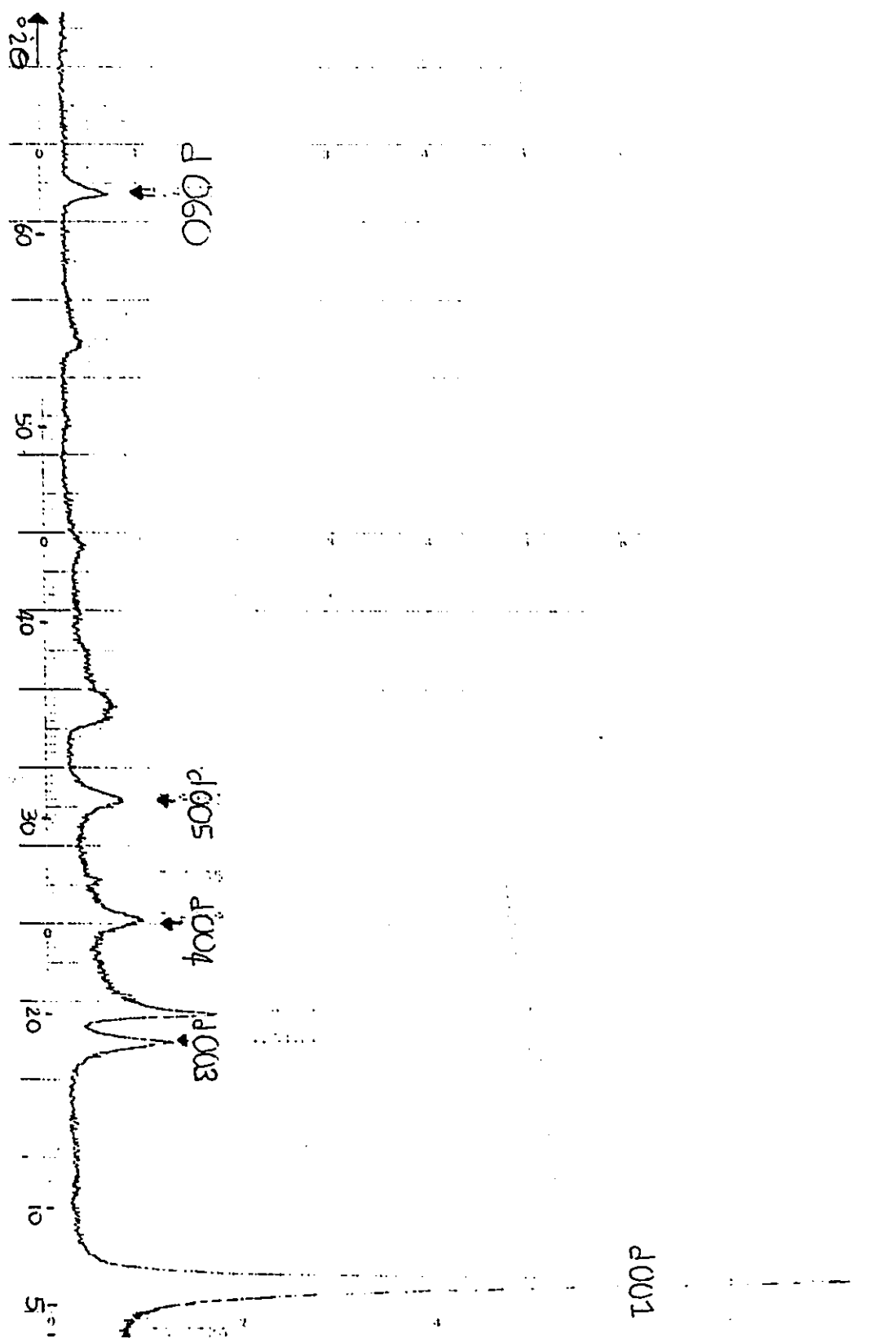


figure26 : Figure de diffraction d'une argile organique

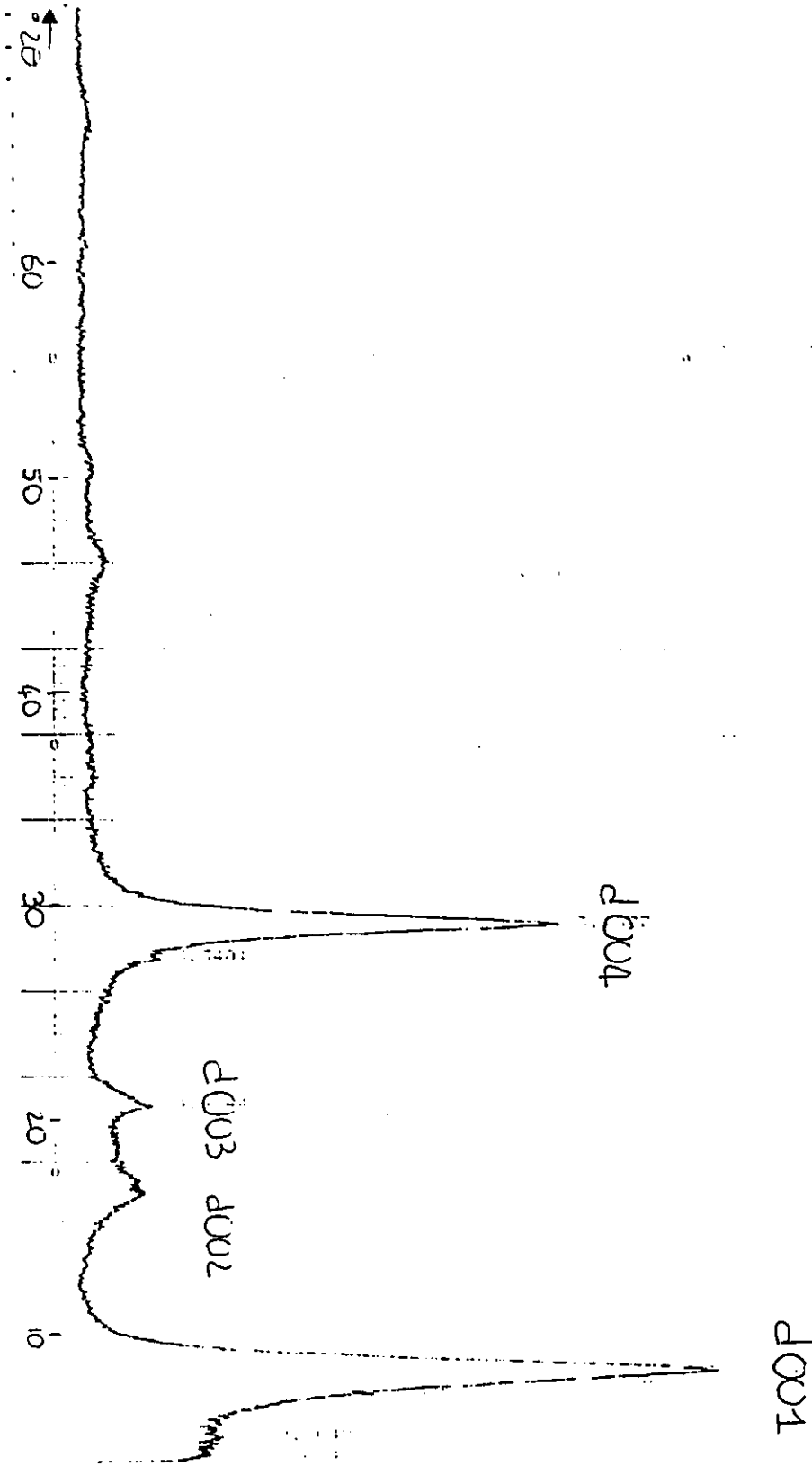
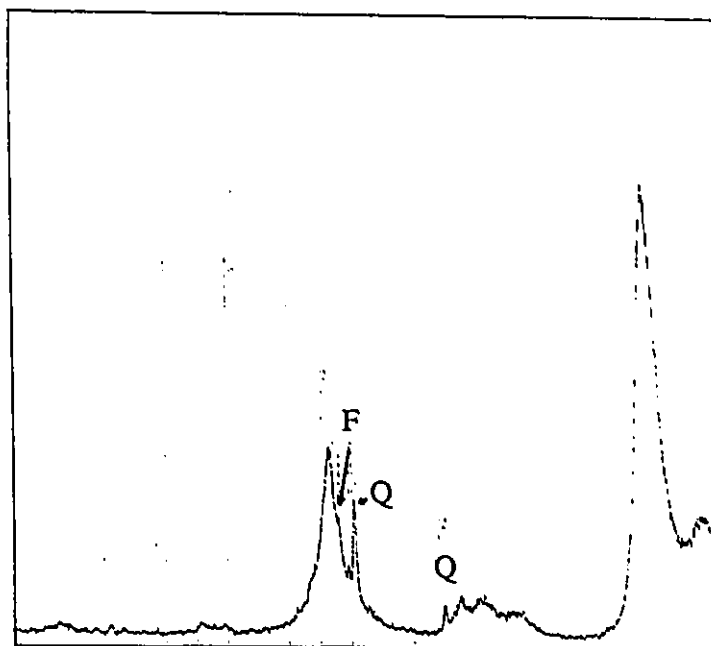
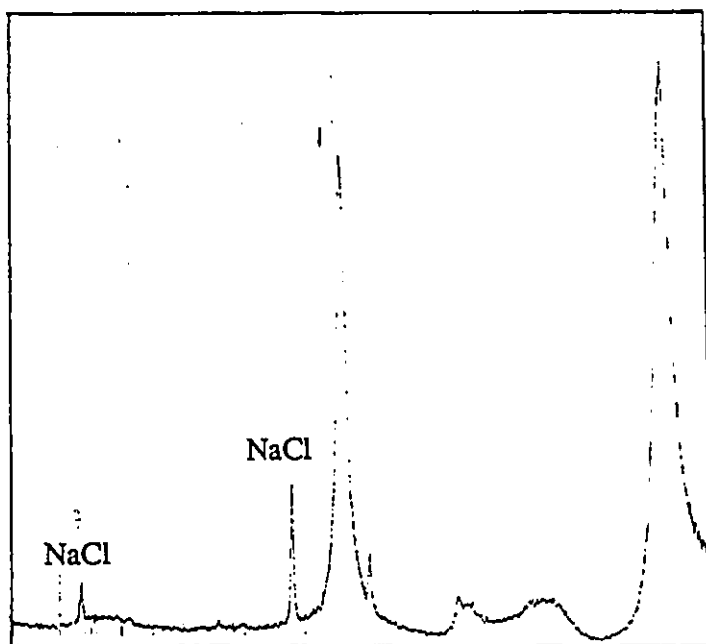


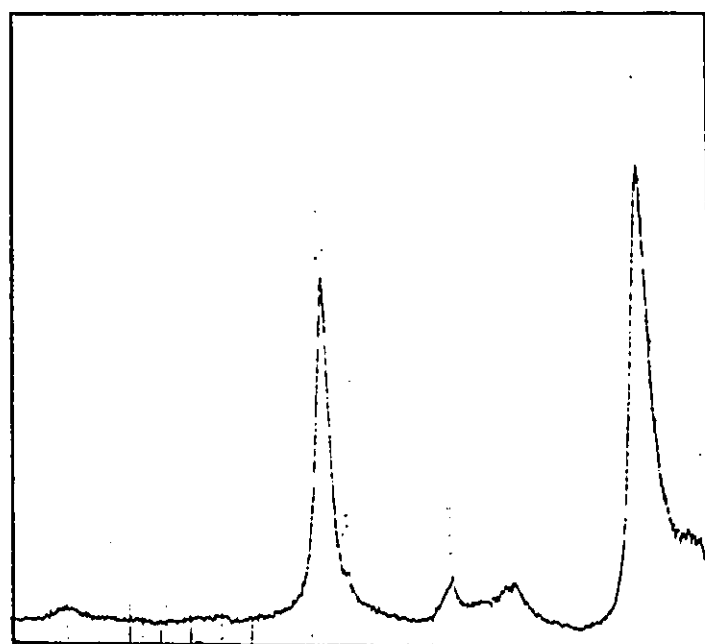
figure 27: Figure de diffraction de la Montmorillonite-Na⁺ purifiée



ARGILE BRUTE



ARGILE PURIFIEE (lavage eau/acétone)



ARGILE PURIFIEE (dialyse)

figure 28: Utilisation de la diffraction de rayons X
pour le contrôle de la purification

III-3-3) RESULTATS ET INTERPRETATION

Le tableau 7 présente les valeurs de d_{001} moy obtenues pour les différents systèmes ainsi que les valeurs c des espaces interlamellaires.

La mesure de c obtenue pour la Montmorillonite-sodium (2.9\AA) correspond au cas où les espaces interfoliaires contiennent des cations sodium accompagnés par une couche de molécules d'eau¹². Dans ces conditions, les molécules d'eau s'orientent pour que leur plan de symétrie se trouve parallèle aux feuillets. Cette valeur c correspond alors au diamètre de Van der Waals de l'oxygène évalué à 2.8\AA ⁷⁵.

tableau 7: Détermination de d_{001} et c

Composés	d_{001} en \AA	c en \AA
1 GLY-ET	13.6	4.0
2 ALA-Me	13.6	4.0
3 ALA-Et	13.9	4.3
4 ALA-Pent	14.2	4.6
8 ALA-Ocde	19.2	9.6
5 VAL-Et	14.4	4.8
6 LEU-Et	14.2	4.6
7 PHE-Et	14.6	5.0
Na ⁺	12.5	2.9

Dans le cas des cations organiques, on assiste à une expansion de l'argile occasionnée par leur présence dans les espaces interlamellaires.

D'autre part, on constate que dans le cas des composés 1,2,3,4,5,6 et 7 la mesure de l'espace interlamellaire est voisine. Ceci nous suggère que les groupements R et R' se positionnent de façon à accroître le moins possible la valeur de c (cf figure 29; les modèles moléculaires ont été dessinés sur Alchemy, un logiciel proposé par TRIPOS Associates)^{76,77}. Cette orientation des cations organiques correspond au cas I décrit p29. Ainsi, au niveau de l'espace interlamellaire, la contribution du groupement amine quaternaire est de 4\AA . Les valeurs supérieures témoignent de l'influence des

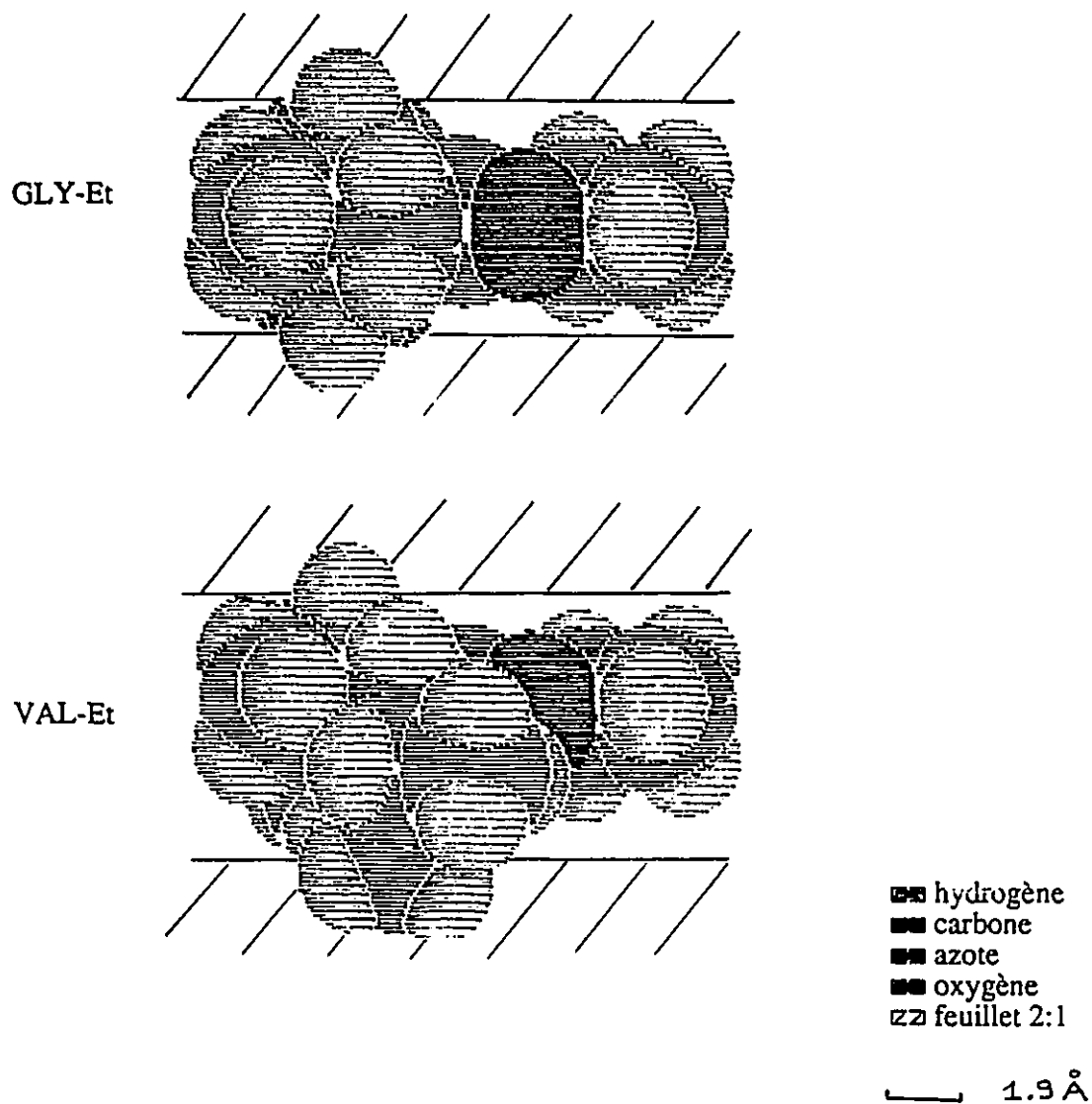


figure 29: Orientation des cations organiques dans les espaces interlamellaires

groupements R et R'. La comparaison des composés 2,3,4 nous montre que c augmente avec le nombre d'atomes de carbone constituant la chaîne R'. Concernant 1,3,5,7, c augmente avec R. Dans le cas du composé 6, son groupement R est plus important que 5 mais il peut adopter une conformation qui affecte moins l'accroissement de c. Dans le cas du composés 8, la valeur de c indique qu'il y a formation d'une double couche⁷⁸. Les cations possédant des chaînes hydrocarbonées en C₁₈,aturent très rapidement la surface de l'argile et sont amenés à se répartir sur deux couches comme l'indique la figure 10.

Enfin, la dimension de la fonction amine quaternaire a été évaluée à 5Å en utilisant des modèles moléculaires, alors que les valeurs s'échelonnent entre 4 et 5Å dans le cas de cations répartis sur une seule couche. Ceci nous révèle qu'il y a pénétration des molécules organiques dans les feuillets de l'argile. La figure 30, représentant l'allure de la surface de l'argile dessinée sur Alchemy, au niveau des espaces interlamellaires, telle qu'elle est perçue par les cations, montre qu'une pénétration peut s'opérer au niveau des hexagones formés par les atomes d'oxygène⁷⁹.

En ce qui concerne la surface de l'argile, les progrès effectués en "microscopie à force atomique" permettent dès à présent de la photographier avec une résolution de $5.1 \pm 0.3 \text{Å}$ qui permet de distinguer indépendamment chaque hexagone estimé à 5.4Å ⁸⁰, ce qui est en excellent accord avec nos observations.

III-4) CONCLUSION

Cette caractérisation des argiles organiques nous a permis de prouver qu'il y a bien eu échange des cations sodium par les cations organiques de façon quantitative pour la gamme de concentrations étudiées. D'autre part, les mesures effectuées par diffraction de rayons X ont permis de confirmer la présence de cations organiques dans les espaces interfoliaires, tout en apportant des informations supplémentaires, concernant leur conformation et leur orientation. Enfin, la diffraction de rayons X s'avère très utile pour le contrôle de la pureté des argiles. Cette méthode permet d'identifier la présence de molécules organiques en général qui provoquent des accroissements des espaces interfoliaires. Quant aux impuretés minérales, micas, quartz, chlorure de sodium, elles peuvent être identifiées individuellement grâce à leurs réflexions caractéristiques

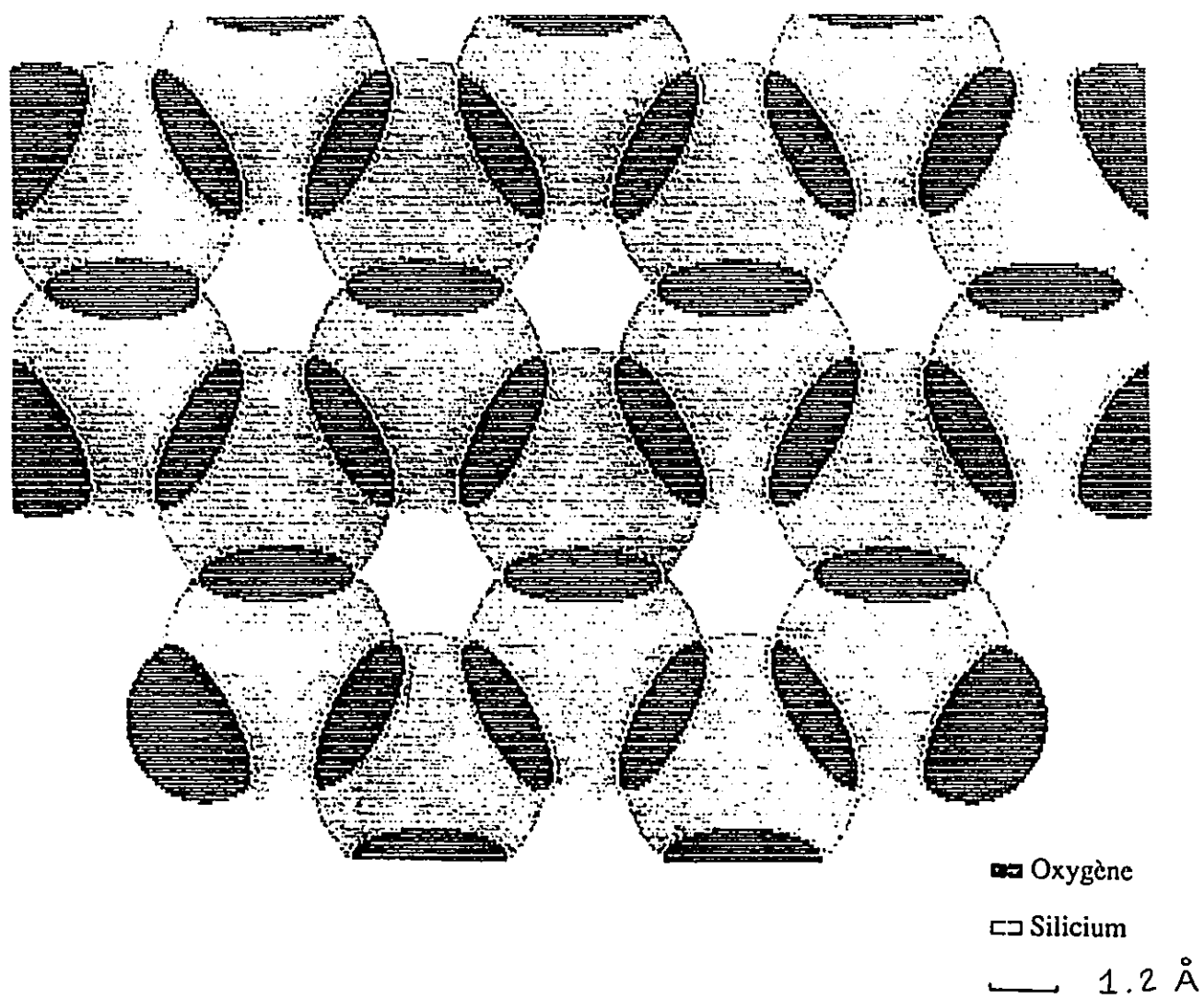


figure 30: Surface des argiles perçue par les cations
au niveau des espaces interlamellaires
(Alchemy)

IV) APPLICATIONS CHROMATOGRAPHIQUES

IV-1) CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Les supports que nous avons préparés, présentent des similitudes, de par leur fonction amine quaternaire, avec les supports dérivés d'ions ammonium alkylés, utilisés en chromatographie en phase gazeuse pour la séparation de mélanges de gaz où les mécanismes de séparation reposent sur la porosité des supports . C'est pourquoi, par analogie avec des études discutées dans la partie I, nous proposons de tester les supports (1 à 8) en chromatographie en phase gazeuse pour la séparation de mélanges de gaz : N₂, O₂, CH₄, CO₂.

La nouveauté repose sur l'introduction d'un paramètre nouveau, susceptible d'influencer la séparation: la présence de la fonction ester tapissant les parois des microcavités.

IV-1-1) DEFINITION DES PARAMETRES k ET α ⁷⁸

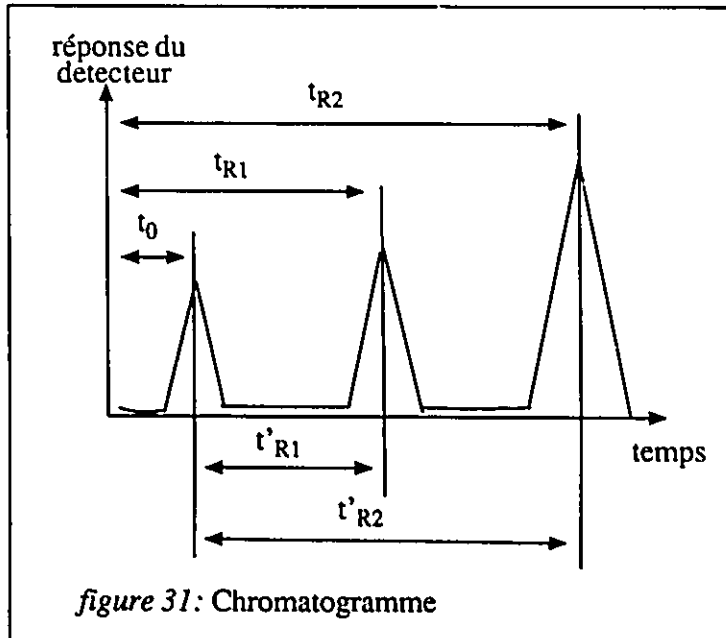
La figure 31 représente un chromatogramme typique qui va nous permettre de définir les paramètres k et α .

t_0 , t_{R1} et t_{R2} sont des temps de rétention apparents.

t_0 , correspondant à un gaz non interactif, est pris comme référence.

t'_R , temps de rétention net, correspond au temps de résidence dans la phase stationnaire. Il est défini de la façon suivante:

$$t'_R = t_R - t_0$$



Afin de quantifier la séparation entre différents composés, nous utiliserons les paramètres suivants:

- $k' = t'_R / t_0$ taux de rétention entre les deux phases stationnaire et mobile
- $\alpha = k'_2 / k'_1 = t'_{R2} / t'_{R1}$ rétention relative ou constante de sélectivité.

IV-1-2) SUPPORT CHROMATOGRAPHIQUE

L' argile utilisée se présente sous forme de poudre dont on a sélectionné par tamisage la fraction comprise entre 120 et 60 Mesh (125 et 250 μm). La surface interne S_i a pour valeur $660\text{m}^2/\text{g}$, la surface externe est considérée comme négligeable compte tenu de la taille des particules.

Le micrographe du complexe "LEU-Et/Montmorillonite" proposé figure 32, a été réalisé par utilisation de la Microscopie à balayage électronique. Il permet de mieux visualiser le support chromatographique. Ainsi, on peut constater que les grains sont assez hétérogènes. Leurs arêtes saillantes sont dues au mode de préparation; en effet, après séchage par évaporation de l'eau, les argiles organiques ont été concassées dans un mortier jusqu'à ce que la taille de grain requise soit atteinte.

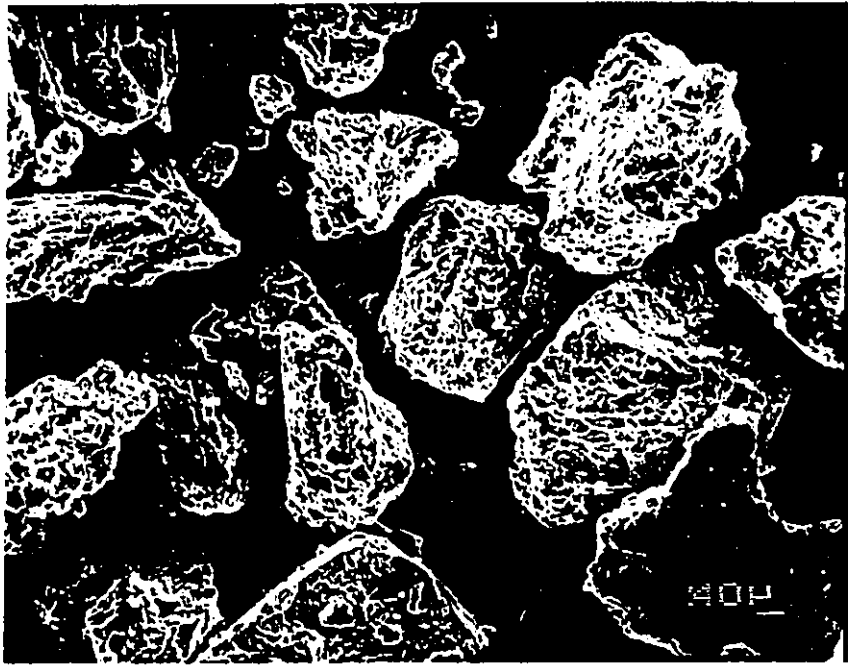


figure 32: Support chromatographique

IV-1-3) RESULTATS

Le tableau 8 présente les résultats obtenus pour la séparation de CH_4 et CO_2 en prenant comme référence l'air, étant donné que N_2 et O_2 se comportent comme des gaz non interactifs, c'est à dire qu'ils ne sont pas retardés par le support.

tableau 8: Détermination des taux de rétention de CH_4 et CO_2 et rétention relative

	$k'\text{CH}_4$	$k'\text{CO}_2$	α
1 GLY-Et	0.9	7.7	8.6
2 ALA-Me	0.4	5.2	13.0
3 ALA-Et	0.5	2.4	4.8
4 ALA-Pent	—	1.6	—
8 ALA-Ocde	—	0.2	—
5 VAL-Et	—	2.8	—
6 LEU-Et	—	0.6	—
7 PHE-Et	—	1.2	—
Référence: Na^+ -		0.1	-

IV-1-4) INTERPRETATION

RESULTAT 1: Dans le cas des petites molécules GLY-Et, ALA-Me et ALA-Et, une séparation significative a pu être observée entre CO_2 et CH_4 .

D'un point de vue qualitatif, ce résultat peut être interprété en termes de taille de cavités au niveau des argiles organiques. En effet, deux cas se présentent:

- cas des cations 1,2,3 : en raison du faible volume occupé par ces cations, les espaces interlamellaires ne sont remplis que partiellement, permettant la formation de larges cavités. Les molécules de gaz (N_2 , O_2 , CH_4 , CO_2) pénètrent dans ces cavités et suivant des critères de taille ou de forme sont plus ou moins retardées.

- cas des cations 4,5,6,7,8 : les cavités sont de taille négligeable. Les molécules de gaz ne pouvant pénétrer à l'intérieur, elles n'interagissent pratiquement pas avec le support, car la surface externe est très réduite. Aucune séparation n'est constatée.

La référence utilisée est la Montmorillonite-sodium. C'est une argile qui ne présente pas de cavités; dans les conditions normales d'utilisation, ses espaces interfoliaires sont peuplés d'ions sodium et d'une ou plusieurs couches de molécules d'eau, de solvation.

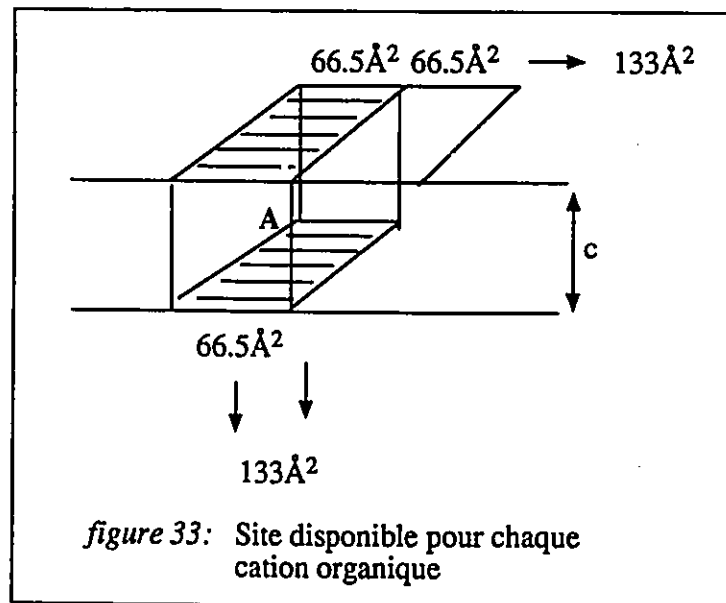
Ce résultat peut être confirmé, par un calcul approché de la taille des cavités pour les différentes argiles organiques. Pour cela, nous assimilerons cations et cavités à des parallélépipèdes rectangles. La surface S_c occupée par chaque cation est évaluée à partir de modèles moléculaires.

S , surface disponible pour un cation, est obtenue par la relation:

$$S = S_i / \text{CEC} = 133 \text{ \AA}^2$$

avec S_i surface interne de l'argile évaluée à $660 \text{ m}^2/\text{g}$ et $\text{CEC}(\text{at/g}) = 0.82 \times 10^3 \times N$ où N représente le nombre d'Avogadro.

Afin de mieux visualiser les sites d'occupation des cations, nous convertirons S en deux surfaces en regard dont l'aire est 66.5 \AA^2 . Un schéma explicatif est représenté figure 33.



Ainsi, chaque cation possède un espace qui peut être matérialisé par le parallélépipède A.

Dans ces conditions, la quantité $(1 - Sc/S) \times 100$ représente le pourcentage de "vide" dans les espaces interfoliaires.

Le volume en \AA^3 d'une cavité est donné par la relation $V = (66.5 - Sc) \times c$; ce qui équivaut au volume d'un parallélépipède à base carrée de côté a et de hauteur c.

Le tableau 9 présente les résultats obtenus.

tableau 9: Evaluation de la taille des cavités pour les différents supports

	α	c (\AA)	Sc (\AA^2)	Vide %	V (\AA^3)	a (\AA)
GLY-Et	8.6	4.0	54	19	51	3.6
ALA-Me	13.0	4.0	58	13	35	2.9
ALA-Et	4.8	4.3	61	8	23	2.3
ALA-Pent	—	4.6	82	—	—	—
ALA-Ocde	—	9.6	205	—	—	—
VAL-Et	—	4.8	77	—	—	—
LEU-Et	—	4.6	82	—	—	—
PHE-Et	—	5.0	83	—	—	—

Les calculs sont en accord avec l'expérience. Des volumes de cavités significatifs ont pu être évalués pour les trois composés: GLY-Et, ALA-Me, ALA-Et qui présentent une séparation de CH_4 et CO_2 .

RESULTAT 2: N₂ et O₂ se comportent comme des gaz non interactifs. Le taux de rétention de CO₂ est supérieur à CH₄.

Afin de proposer une interprétation, nous avons déterminé les dimensions des molécules de gaz à partir de modèles moléculaires (cf figure 34 et tableau 10). CH₄ est considérée comme sphérique, alors que O₂, N₂, CO₂ sont assimilés à des cylindres.

tableau 10: Dimensions des molécules O₂, N₂, CO₂, CH₄

Molécules	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
X en Å	4.0	4.1	5.3	3.8
Y en Å	3.0	3.2	3.3	3.8
V en Å ³	28	31	45	29

Ce tableau nous confirme que les molécules de gaz sont suffisamment petites pour pouvoir pénétrer dans les cavités de l'argile dans les cas 1,2 et 3.

D'autre part, on constate que la taille de la molécule semble influencer la séparation si l'on se réfère à CO₂ qui présente un taux de rétention significatif alors que son volume est largement supérieur aux autres molécules. L'interprétation que l'on peut donner est la suivante: lorsque CO₂ pénètre dans une cavité, il ne peut être expulsé immédiatement. Il doit adopter une certaine orientation afin de se présenter suivant son plus petit diamètre. Cette réorientation peut expliquer le retard de CO₂ en fin de colonne. Dans le cas de CO₂, des interactions avec les deux environnements qui se présentent au niveau des cavités, surface de l'argile et cations organiques, pourraient intervenir et accroître le taux de rétention de CO₂. Mais, l'étude que nous venons de mener ne peut mettre en évidence ce type d'interactions.

La forme de la molécule semble être également un critère important. En effet, CH₄ présente un certain taux de rétention contrairement à N₂ et O₂, alors que seul le critère de forme les différencie. Pour un volume donné, une molécule cylindrique semble se mouvoir plus facilement dans le réseau de cavités qu'une molécule sphérique.

Les argiles organiques 1, 2 et 3 se comportent donc comme des sortes de tamis moléculaires vis à vis des molécules O₂, N₂, CO₂ et CH₄.

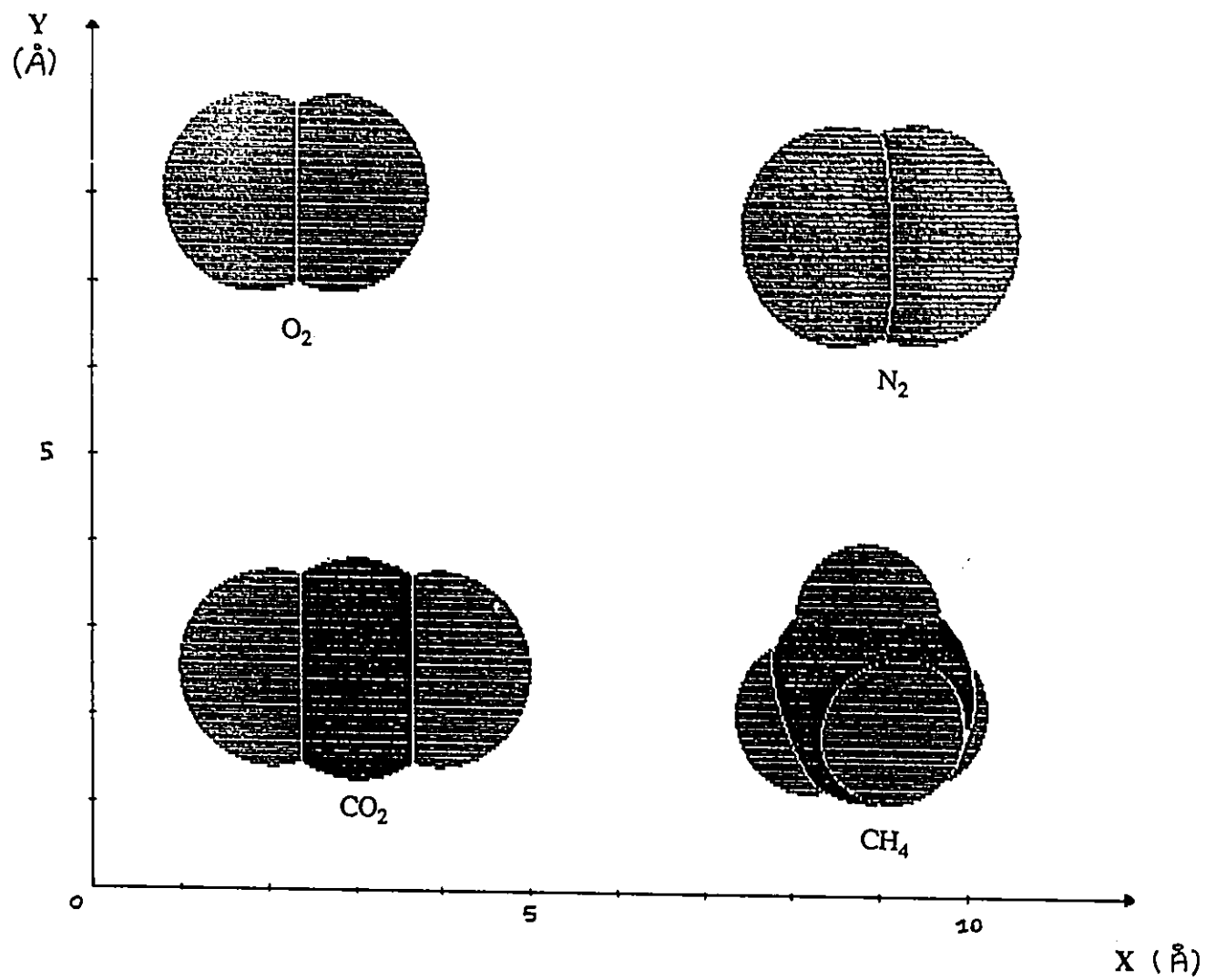


figure34: O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 dessinés sur Alchemy

Comparons ces résultats à ceux obtenus pour des systèmes membranaires polymériques⁴⁸. Dans ce cas, la séparation de gaz s'opère par un mécanisme de perméation, issu d'un compromis entre solubilité et mobilité (ou diffusion) des molécules de gaz dans les chaînes de polymères. Ces deux composantes ont pu être étudiées séparément. Ainsi, les résultats montrent que la sélectivité en termes de solubilité, entre CO₂ et CH₄, augmente avec la polarité des polymères, estimée en pourcentage de groupements C=O et O=S=O contenus dans les chaînes de polymères. En ce qui concerne la mobilité, elle varie avec le diamètre cinétique des gaz (ici diamètre minimum de la molécule). En effet, dans le cas de CO₂, N₂ et CH₄, les coefficients de diffusion varient dans le même sens que le diamètre cinétique.

coef.de diffusion	$\bar{D}(\text{CO}_2)$	>	$\bar{D}(\text{N}_2)$	>	$\bar{D}(\text{CH}_4)$
diamètre cinétique Å	3.3		3.6		3.8

La perméabilité de CO₂ au travers de membranes polymériques est donc supérieure à la perméabilité de CH₄, étant donné que sa solubilité et sa mobilité sont supérieures. On assiste donc à une sorte de sélectivité inverse par rapport aux résultats que nous avons obtenus en chromatographie en phase gazeuse où CO₂ présente un taux de rétention supérieur à CH₄.

IV-1-5) CONCLUSION

Cette étude chromatographique présente un double intérêt. Nous sommes parvenus à séparer des mélanges CH₄, CO₂ avec une constante de sélectivité $\alpha = 13$ dans le meilleur des cas. D'autre part, nous avons pu établir des critères pour la séparation de gaz: critères qui concernent la porosité du support puisque nous sommes en mesure d'évaluer la porosité pour un cation donné, mais aussi le type de molécules de gaz que l'on souhaite séparer, par utilisation de modèles moléculaires qui permettent de juger de leur aptitude à pénétrer dans les pores. Cette étude peut également être considérée comme un test permettant de déterminer si un support présente ou non une microporosité, à partir de 20Å³, si nous prenons comme hypothèse que les molécules de gaz évoluent dans un réseau de microcavités, les interactions avec la surface de l'argile et les cations organiques sont négligées. Elles ne sont freinées que par des critères de taille et forme.

Enfin, une application immédiate de ce travail pourrait consister à utiliser nos supports pour la conception de membranes séparatrices de gaz. Jusqu'à présent, les membranes en argile connues

servent essentiellement pour la désalinisation de l'eau, suivant le principe d'osmose inverse ou ultrafiltration^{82,83}. Quant à la séparation de gaz, les membranes généralement utilisées sont constituées de polymères non poreux: polysulphones, polyéthylènes, polyacrylonitrile...^{48,84}, le passage des gaz s'opère par un mécanisme de perméation au travers de la membrane. Parmi les grands types de séparations rencontrées, on peut citer: l'isolement de H₂ de mélanges CO, CH₄, N₂, l'élimination de CO₂ et H₂O contenus dans le gaz naturel et la séparation de N₂ et O₂ à des fins médicales. La séparation de gaz utilisant des membranes en argile a été très peu explorée. La littérature ne fait état que de quelques brevets sur des matériaux composites contenant de l'argile^{85,86,87}. Dans ce cas, les supports utilisés étant microporeux, les gaz sont séparés par filtration au travers de la membrane. L'utilisation des argiles organiques pourrait apporter de grandes innovations dans ce domaine. En effet, ce sont des matériaux de porosité contrôlable, aux dimensions moléculaires, et qui devraient jouer le rôle de tamis moléculaires pour la séparation de molécules de gaz. D'autre part, nous avons observé une sélectivité inverse entre les supports argiliques où le taux de rétention de CO₂ est supérieur à CH₄, et les membranes polymériques plus perméables à CO₂ que CH₄.

IV-2) CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE

Les supports dont nous disposons, ont été conçus en vue d'applications en chromatographie en phase liquide, pour la séparation de mélanges racémiques d'acides aminés. En effet, ils peuvent être considérés comme des hôtes chiraux en raison de leur mode de préparation: intercalation de cations organiques chiraux dans les espaces interlamellaires de la Montmorillonite.

Le mécanisme de séparation reposerait donc sur l'environnement chiral offert aux énantiomères, au niveau des cavités de l'hôte, qui conduirait à la formation de complexes diastéréoisomériques de stabilités différentes⁸⁸:

L-hôte + L-acide aminé → L-hôte.L-acide aminé

L-hôte + D-acide aminé → L-hôte.D-acide aminé

Dans ce paragraphe, les tous premiers résultats obtenus sont présentés, mais ils ne constituent qu'une simple exploration destinée à orienter les recherches futures en Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance (HPLC).

IV-2-1) PREPARATION DES SUPPORTS

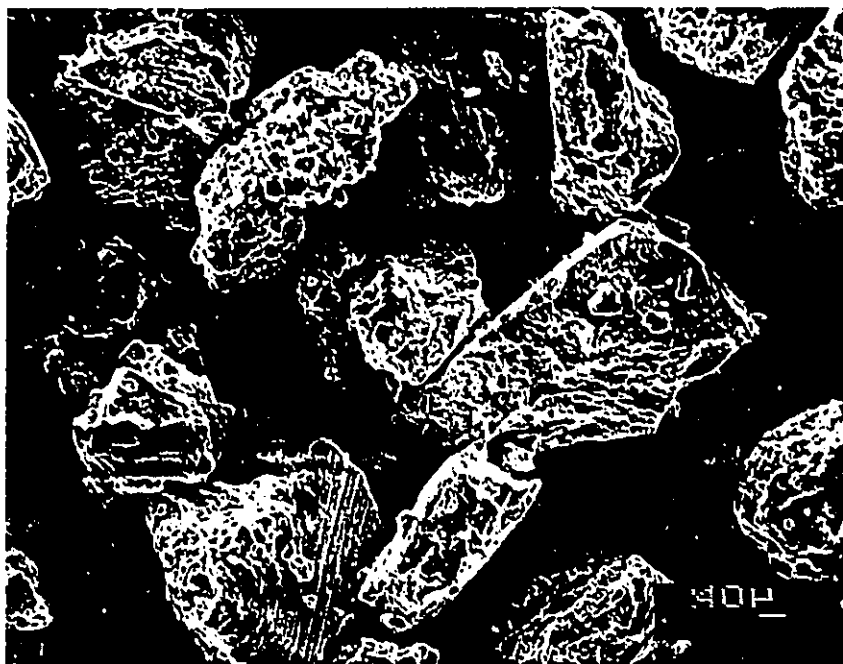
Les colonnes sont préparées à partir d'argiles organiques lyophilisées qui, une fois introduites dans l'eau, forment une suspension blanche homogène. Dans le cas d'argiles en poudre, on assiste à une sédimentation immédiate des particules qui conduit à l'obtention de colonnes hétérogènes. La figure 35 présente les micrographes de ces deux types d'argile.

IV-2-2) MELANGES ETUDIES

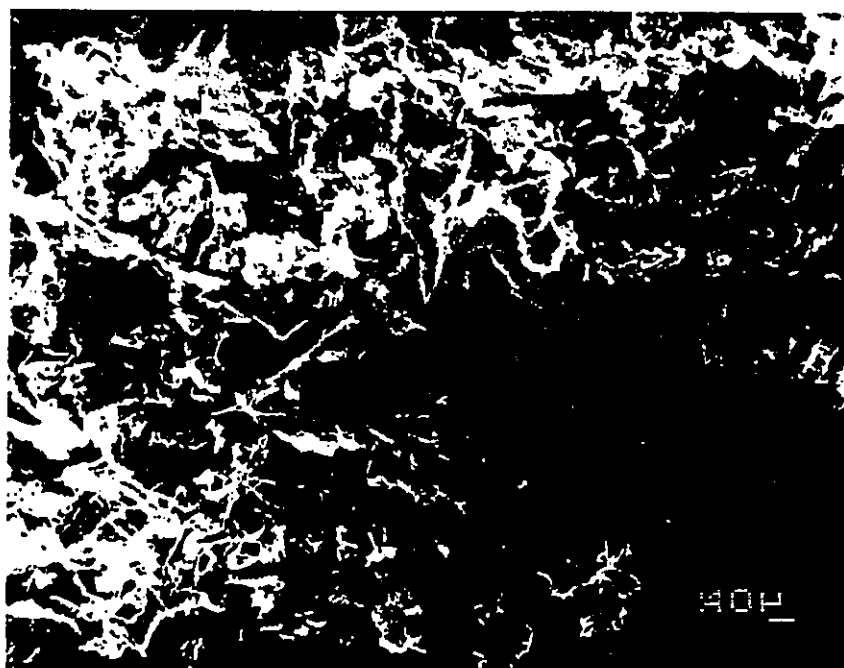
La DL-phénylanine et le DL-tryptophane ont été choisis pour leur absorbance en UV qui permet de déterminer la concentration de chaque fraction recueillie en fin de colonne.

Les valeurs des rotations spécifiques sont les suivantes⁸⁹:

$[\alpha]^{25} = +34.5^\circ$ (c=1, H₂O) D-phénylalanine



. évaporation de l'eau par chauffage



. lyophilisation

figure 35: Micrographes d'argiles organiques

$[\alpha]_D = +33^\circ$ (H₂O) D-tryptophane

Les solubilités dans H₂O sont indiquées ci-dessous⁹⁰:

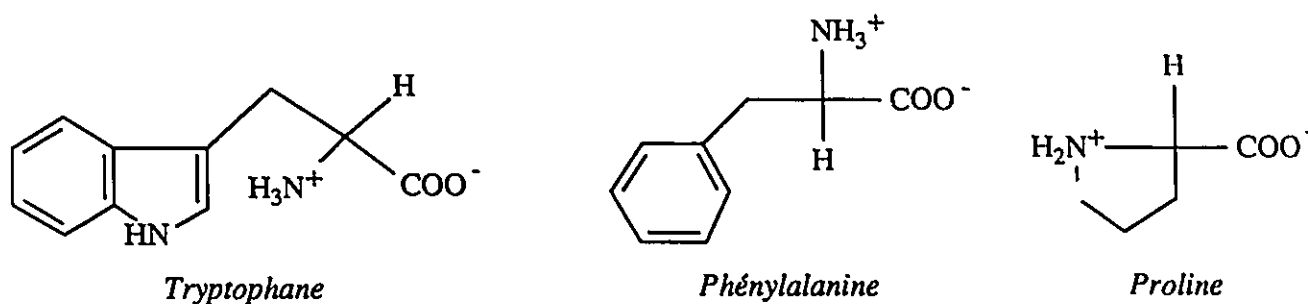
s = 11.4 mg/ml tryptophane

s = 12.9 mg/ml DL-phénylalanine

La DL-proline ne présentant pas d'absorbance en UV, son élution sera suivie par dépôt sur plaque de silice et révélation par la ninhydrine.

$[\alpha]^{20} = +81.9^\circ$ (H₂O)⁸⁹

s = 1.6 g/ml dans H₂O⁹⁰



IV-2-3) RESULTATS

La figure 36 présente les résultats obtenus dans le cas de la DL-proline, en utilisant un support L-LEU-Et. α correspond à la lecture effectuée sur le polarimètre. L'erreur est évaluée à : ± 0.002 . Pour les trois dépôts de proline, 30mg, 50mg, >50mg, les solutions recueillies en fin de colonne ont une rotation optique très nettement positive, ce qui traduit un excès de l'énantiomère D. L'élution d'un mélange à tendance négative qui traduirait un excès de l'isomère L n'a pas été observée. Ceci suggère la rétention d'une partie de l'isomère L sur le support contenant un dérivé de la L-leucine.

Dans le cas d'un mélange DL-phénylalanine, déposé sur une colonne L-PHE-Et, le même type de résultats a pu être observé; seul un mélange à tendance positive a été récolté en fin de colonne (cf figure 37). Le contrôle des concentrations des solutions recueillies en fin de colonne a permis de confirmer l'idée d'une rétention d'une partie du mélange déposé.

Dans le cas du DL-tryptophane et DL-phénylalanine, déposés sur des colonnes de type

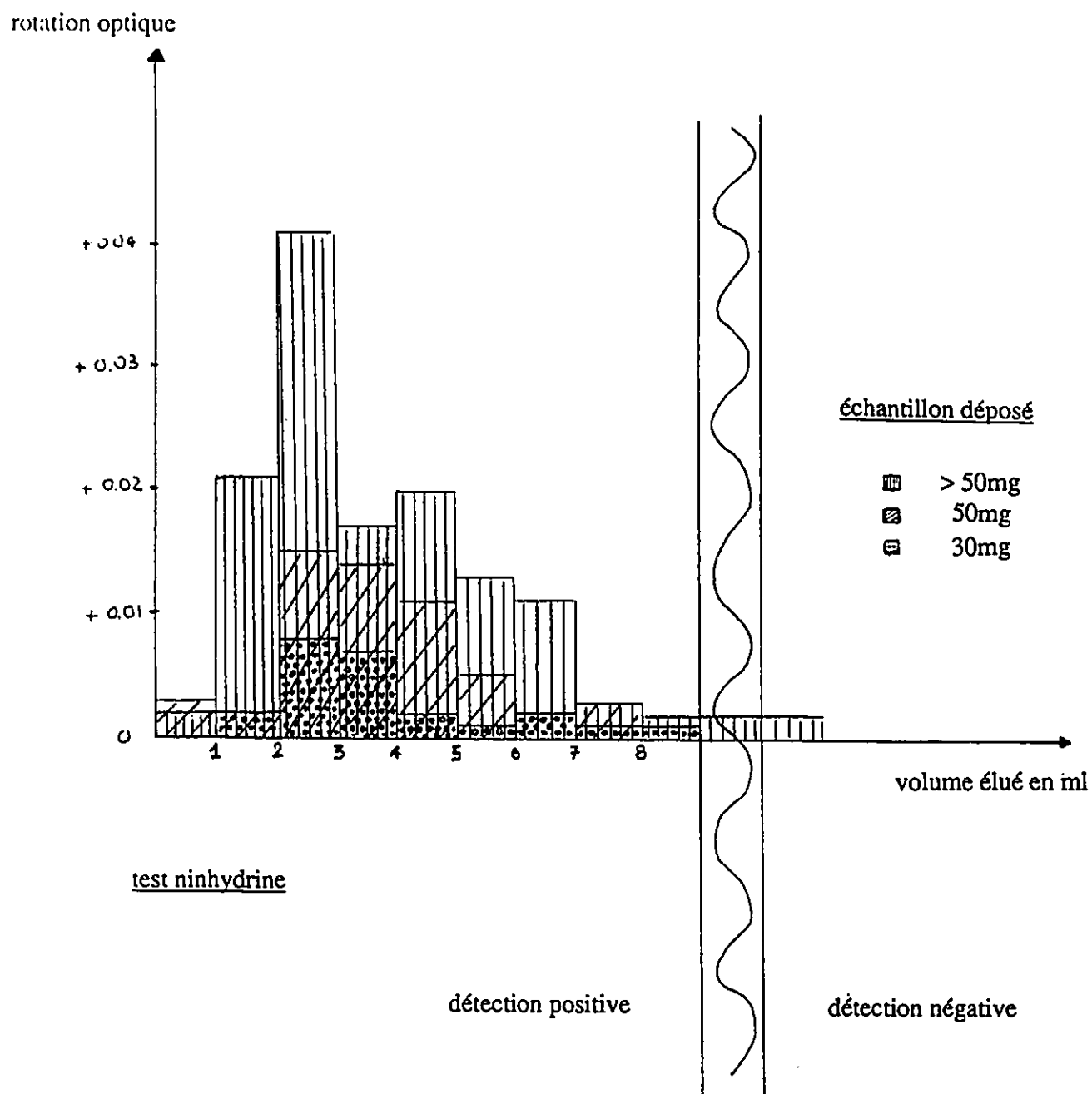


figure 36: Séparation d'un mélange DL-proline utilisant un support L-LEU-Et

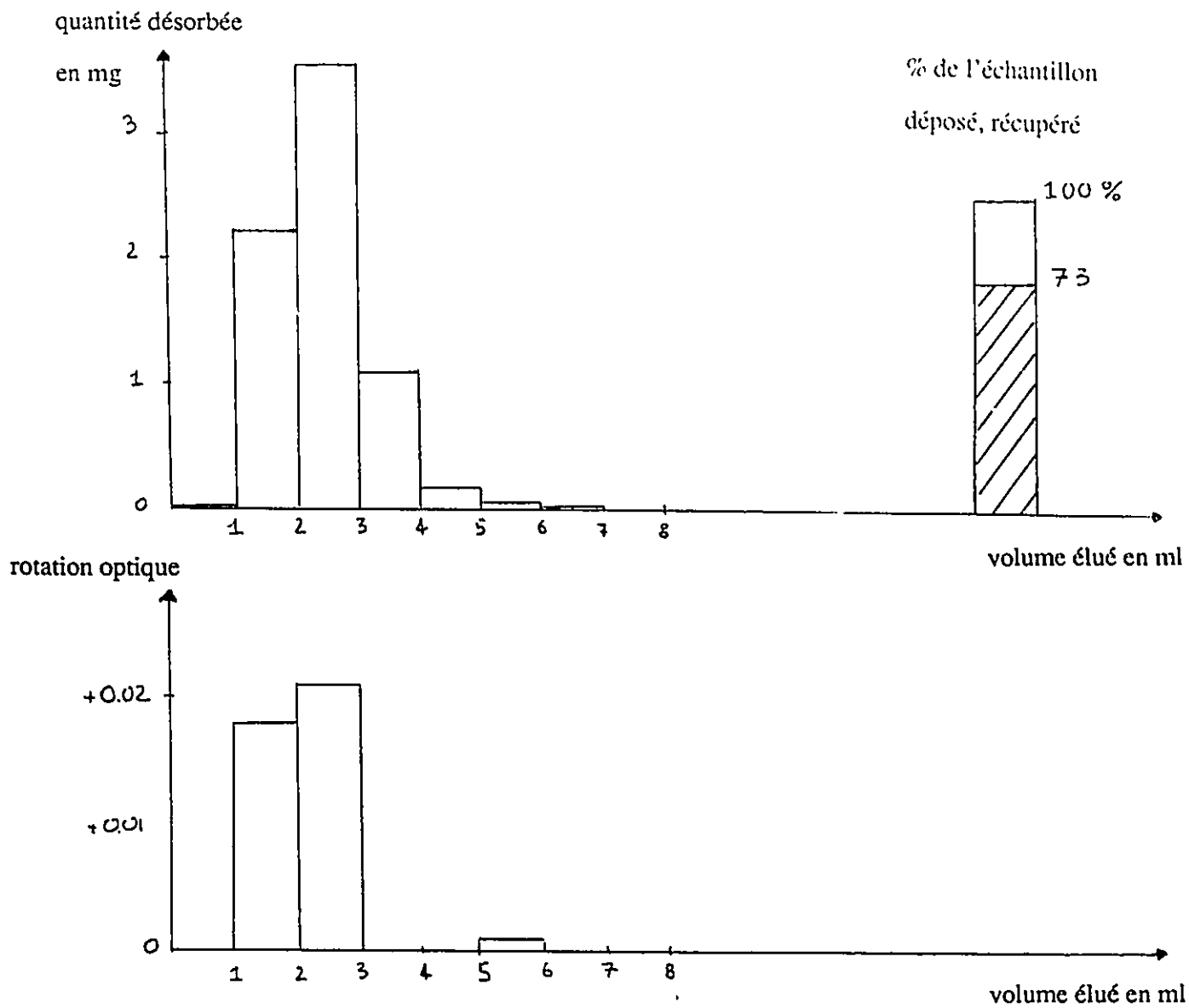


figure 37: Séparation d'un mélange DL-phénylalanine utilisant un support L-PHE-Et

L-LEU-Et, une rétention de 50% et 21% respectivement du produit de départ a pu être observée. Dans ce cas, l'utilisation de l'UV a permis d'identifier la phénylalanine et le tryptophane sans erreur possible compte tenu de leur absorbance très caractéristique. Par contre, une élution de mélanges présentant un net excès énantiomérique n'a pu être mise en évidence en raison de la faible concentration des fractions recueillies. En effet, comparés à la proline les dépôts en tête de colonne pour la phénylalanine et le tryptophane sont faibles (≈ 10 mg) en raison de leur faible solubilité dans H_2O . D'autre part, leur rotation spécifique pour un énantiomère pur est de l'ordre de 30° contre 80° pour la proline.

IV-2-4) CONCLUSION

Nous sommes donc parvenus à mettre en évidence une séparation des isomères D et L de la proline sur un support L-LEU-ET et des isomères D et L de la phénylalanine sur support L-PHE-Et. Dans les deux cas, cette séparation s'est manifestée par élution en tête de colonne d'un mélange enrichi en isomère D et par une rétention sur la colonne d'une partie de l'isomère L. Les composés se présentant en tête de colonne ont pu être identifiés comme étant des acides aminés. Il n'y a donc pas d'échange entre cation et acides aminés. Ceci confirme nos hypothèses compte tenu du fait que l'acide aminé, même s'il se présente sous forme de Zwitterion, est une molécule neutre qui ne peut remplacer un cation au sein d'espaces interlamellaires chargés négativement. Ces résultats très encourageant vont inciter à la poursuite d'investigations sur la résolution de mélanges racémiques d'acides aminés en utilisant des argiles organiques, car la séparation énantiomérique présente un intérêt industriel incontestable. En effet, dans l'industrie pharmaceutique, la tendance consiste à s'intéresser de plus en plus à l'isomère curatif d'une substance, étant donné que l'autre isomère ne présente qu'un effet placebo dans le meilleur des cas⁹¹.

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons réalisé, comporte deux composantes essentielles: une étude sur les argiles qui s'inscrit dans une perspective plus fondamentale et une étude sur des applications chromatographiques envisagées pour les argiles organiques.

Ainsi, nous nous sommes intéressés à la Montmorillonite-sodium dont nous proposons une méthode de purification et une caractérisation en liaison directe avec son utilisation. Les argiles organiques ont été caractérisées suivant un processus en trois étapes, comportant une étude de l'adsorption des cations organiques et de la désorption des cations sodium par la Montmorillonite-sodium, ainsi que des spectres de diffraction de rayons X. Cette attention que nous portons à l'argile est destinée à mieux connaître son comportement vis à vis de l'intercalation de molécules. Dans le cadre d'intercalations de type I, il est important de pouvoir déterminer la CECapparente, mais également l'orientation des molécules dans les espaces interlamellaires, en liaison avec la taille et la forme des cavités créées. La connaissance de ces paramètres est indispensable pour l'interprétation des intercalations de type II.

Dans le cadre des applications proposées pour les argiles organiques, nous avons mis en évidence l'aptitude de certains supports à se comporter comme des sortes de tamis moléculaires pour la séparation de CH_4 et CO_2 . L'objectif futur est la création de membranes séparatrices de gaz en argile, présentant une sélectivité inverse des membranes polymériques vis à vis de CO_2 . D'autre part, nous avons pu présenter des évidences de séparations énantiomériques d'acides aminés.

En ce qui concerne l'optimisation des séparations en chromatographie en phase gazeuse et liquide, il semble qu'elle pourrait intervenir au travers d'études plus approfondies des différentes classes d'argiles comme les Vermiculites, Hormites et autres Smectites telle que l'Hectorite. En effet, seule une connaissance globale des différentes classes d'argiles passant par l'étude de leur comportement vis à vis de l'intercalation de molécules, nous donnera l'assurance de travailler dans des conditions optimales, car il est difficile de spéculer sur les comportements des différentes classes

d'argiles surtout lorsque l'on s'éloigne des molécules traditionnellement utilisées dans l'intercalation. Prenons comme exemple l'étude que nous avons entreprise en chromatographie en phase gazeuse. Nous avons montré que seuls les supports contenant des cations de très petite taille, présentent une porosité significative. Dans le cas de cations plus volumineux, on assiste à un remplissage total des espaces interlamellaires. L'utilisation de l'Hectorite, qui présente une densité de charge plus importante que la Montmorillonite, pourrait apporter des résultats intéressants. En effet, on peut estimer que les cations organiques vont adopter une orientation différente qui va forcer l'accroissement des espaces interlamellaires et conduire à la création de cavités de façon moins restrictive que dans le cas de la Montmorillonite.

Le choix de l'argile étant ajusté, on peut envisager un autre type d'optimisation au travers du choix des cations organiques intercalés. Ainsi, dans le cadre de la séparation entre CH_4 et CO_2 que nous avons étudiée, le rôle de la fonction ester n'ayant pas été mis clairement en évidence, on pourrait envisager un retour vers des cations de type ammonium quaternaires tétraalkyles ou toutes sortes de cations présentant une géométrie sphérique, rigide qui vont forcer un accroissement de l'espace interlamellaire et permettre la création de cavités de la taille désirée, adaptée au type particulier de séparations que l'on projette de faire.

PARTIE EXPERIMENTALE

SYNTHESE DES CATIONS ORGANIQUES (II-2)

estérification: Dans un ballon contenant 9ml (220mmoles) de méthanol à -10°C , on ajoute 0.45ml (6mmoles) de chlorure de thionyle, puis 0.445g (5mmoles) d'acide amino-2 propanoïque. Le mélange est ensuite porté à reflux 2h. Après évaporation du solvant, on obtient 0.63g (4.5mmoles) d'hydrochlorure d' amino-2 propanoate de méthyle. Rendement 91%.

quaternarisation: Dans un ballon, on introduit 0.278g (2mmoles) d'hydrochlorure d' amino-2 propanoate de méthyle, 30ml d'acétonitrile, 2.5g (30mmoles) de bicarbonate de sodium et 3ml (50mmoles) d'iodure de méthyle. Le mélange est agité pendant 3 jours à température ambiante. Après filtration sur célite et évaporation du solvant, le solide obtenu est ajouté à 50ml de chloroforme. Les sels inorganiques insolubles sont filtrés sur célite. Après évaporation du solvant, le produit brut est purifié par dissolution dans un minimum d'acétonitrile et précipitation à l'éther. On obtient 0.43g d'iodure de (méthoxycarbonyl-1)éthyl triméthyl ammonium 2. Rendement 79%

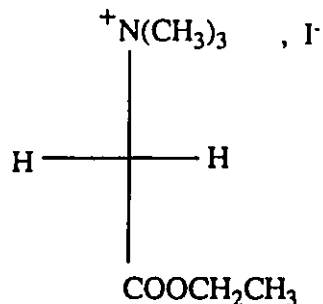
Quelques pouvoirs rotatoires:

Composés (L)	$[\alpha]$ théorique (Aldrich)	$[\alpha]$ mesuré	concentration en g/l
hydrochlorure d' amino-2 propanoate d'éthyle	+2.5	+2.7	2.5 H ₂ O
hydrochlorure de phényl-1 amino-2 propanoate d'éthyle	+33.2	+39.1	5 EtOH
hydrochlorure d' amino-3 méthyl-3 butanoate d'éthyle	+6.7	+6.1	2 H ₂ O
iodure d' (éthoxycarbonyl-1) éthyl triméthyl ammonium	-	-18.84	2.5 H ₂ O

caractérisation des composés synthétisés:

- . Spectromètre RMN Gemini 200MHz VARIAN
- . Spectromètre de Masse 7070 Vacuum Generators
- . Analyse élémentaire

1 GLY-Et



M = 273g

RMN¹H δppm(D₂O):

1.27	(t, 3H, J=12.5Hz)
3.33	(s, 9H)
4.30	(q, 2H, J=12.5Hz, s, 2H)

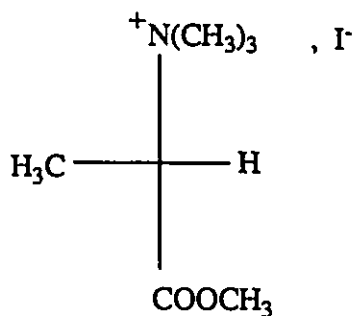
RMN¹³C δppm(D₂O):

16.2	CH ₃ ester
57.2	N ⁺ (CH ₃) ₃
66.4	OCH ₂
66.7	CH ₂
168.4	C=O

Masse FAB

m/z = 419(17)	2 cations + 1 anion
m/z = 185(70)	
m/z = 146(100)	1 cation

2 ALA-Me



M=273g

RMN¹H δppm(D₂O):

1.73	(d, 3H, J=9.5Hz)
3.31	(s, 9H)
3.91	(s, 3H)
4.45	(q, 1H)

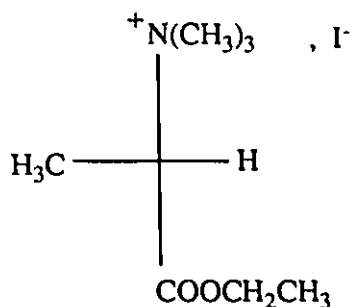
RMN¹³C δppm(D₂O):

15.3	CH ₃ ala
55.2	N ⁺ (CH ₃) ₃
57.0	OCH ₃
73.1	CH
172.0	C=O

Masse FAB:

m/z = 419(40)	2 cations + 1 anion
m/z = 185(43)	
m/z = 146(100)	1 cation

3 ALA-Et



M = 287g

RMN ¹ H δppm(CDCl ₃):	1.33	(t, 3H, J=10.7Hz)
	1.76	(d, 3H, J=10.7Hz)
	3.65	(s, 9H)
	4.33	(q, 2H, J=10.7Hz)
	4.90	(q, 1H, J=10.7Hz)

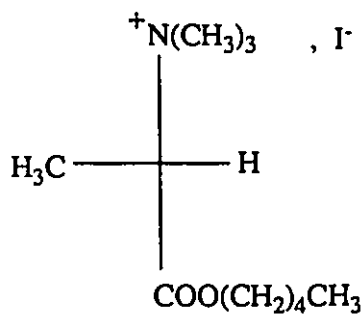
RMN ¹³ C δppm(D ₂ O):	15.5	CH ₃ ala
	23.9	CH ₃ ester
	55.4	N ⁺ (CH ₃) ₃
	73.5	OCH ₂
	75.7	CH
	171.0	C=O

Masse FAB:	m/z = 447(15)	2 cations + 1 anion
	m/z = 160(100)	1 cation

Analyse élémentaire

Atomes	% théorique	% expérimental
H	6.27	6.47
C	33.45	33.55
N	4.88	4.97
O	11.15	11.97

4 ALA-Pent



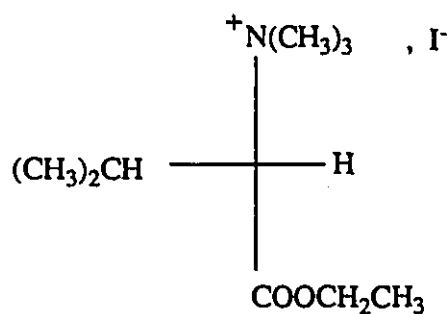
M = 329g

RMN ¹ H δppm(D ₂ O):	0.93	(t, 3H, J=9.5Hz)
	1.40	(m, 2H, m, 2H)
	1.75	(d, 3H, J=11.3Hz, m, 2H)
	3.32	(s, 9H)
	4.34	(t, 2H, J=10.1Hz)
	4.44	(q, 1H, J=10.7Hz)

RMN ¹³ C δppm(D ₂ O):	15.8	CH ₃ ala
	16.6	CH ₃ ester
	24.8	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂
	30.4	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂
	30.5	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂
	55.5	N ⁺ (CH ₃) ₃
	70.8	OCH ₂
	73.4	CH
	171.6	C=O

Masse FAB:	m/z = 531	2 cations + 1 anion
	m/z = 202(100)	1 cation

5 VAL-Et



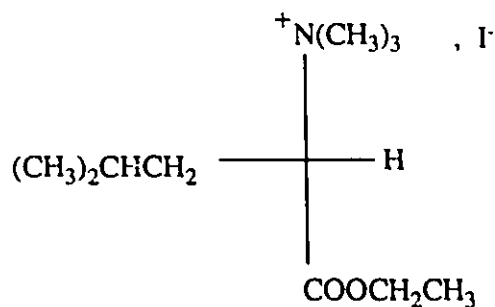
M = 315g

RMN ¹ H δppm(D ₂ O):	1.03	(d, 3H, J=11.3Hz)
	1.25	(d, 3H, J=11.3Hz)
	1.33	(t, 3H, J=10.1Hz)
	2.58	(m, 1H)
	3.28	(s, 9H)
	4.18	(d, 1H, J=1.8Hz)
	4.36	(q, 2H, J=11.3Hz)

RMN ¹³ C δppm(D ₂ O):	16.5	CH ₃ ester
	21.7	CH ₃
	25.4	CH ₃
	29.4	CH ₃
	55.7	N ⁺ (CH ₃) ₃
	66.6	OCH ₂
	81.8	CH
	170.3	C=O

Masse FAB:	m/z = 188(100)	1 cation
	m/z = 93(12)	

6 LEU-Et



M = 329g

RMN¹H δppm(D₂O):

1.02	(d, 6H, J=9.5Hz)
1.36	(t, 3H, J=8.4Hz)
1.60	(m, 1H)
1.86	(dt, 1H, J _{gem} =5.7Hz, 2J _{vic} =15.1Hz)
2.10	(dt, 1H, J _{gem} =5.7Hz, 2J _{vic} =18.9Hz)
3.29	(s, 9H)
4.29	(dd, 1H, J=16.7Hz, J=3.6Hz)
4.40	(q, 2H, J=10.7Hz)

RMN¹³C δppm(D₂O):

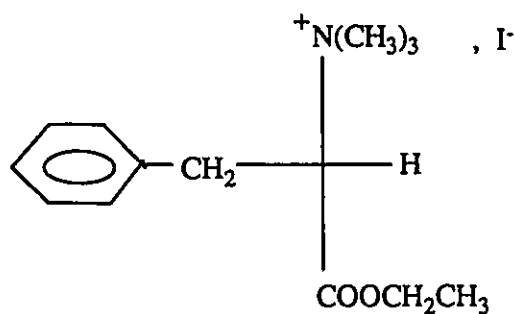
16.5	CH ₃ ester
23.4	CH ₃
25.9	CH ₃
27.9	CH(CH ₃) ₂
37.8	CH ₂
55.5	N ⁺ (CH ₃) ₃
67.1	OCH ₂
76.7	CH
171.5	C=O

Masse FAB:

m/z = 202(100)

1 cation

7 PHE-Et



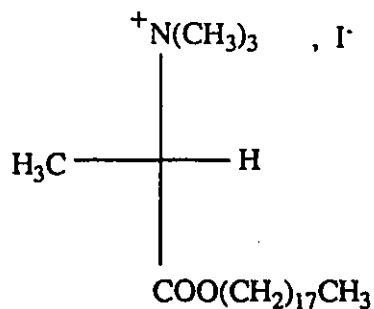
M = 363g

RMN¹H δppm(CDCl₃):

0.97	(t, 3H, J=11.3Hz)
3.15	(d, 1H, J=17.9Hz)
3.21	(d, 1H, J=17.9Hz)
3.62	(s, 9H)
4.05	(q, 2H, J=7.8Hz)
4.72	(dd, 1H, J=17.9Hz, J=7.2Hz)
7.32	(s, 5H)

Masse FAB: $m/z = 236(100)$ 1 cation
 $m/z = 185(72)$

8 ALA-Ocde



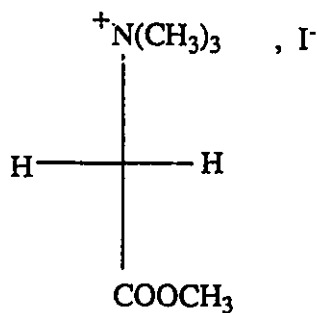
M = 511g

RMN¹H δppm(CDCl₃):

0.84	(t, 3H)
1.21	(m, 30H)
1.63	(m, 2H)
1.72	(d, 3H, J=10.7Hz)
3.59	(s, 9H)
4.18	(m, 2H)
4.79	(q, 1H, J=11.9Hz)

Masse FAB: $m/z = 875(1)$ 2 cations + 1 anion
 $m/z = 384(100)$ 1 cation
 $m/z = 185(52)$

9 GLY-Me



M = 259g

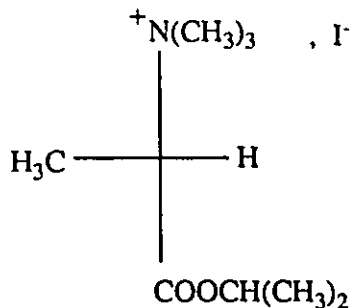
RMN¹H δppm(D₂O):

3.40	(s, 9H)
3.88	(s, 3H)
4.42	(s, 2H)

RMN¹³C δppm(D₂O):

56.6	OCH ₃
57.4	N ⁺ (CH ₃) ₃
66.7	CH ₂
168.9	C=O

10 ALA-iPr

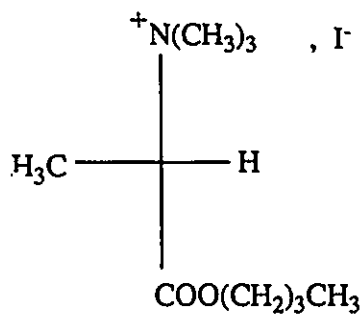


M = 301g

RMN ¹ H δppm(D ₂ O):	1.28	(d, 3H, J=4.8Hz)
	1.32	(d, 3H, J=4.8Hz)
	1.66	(d, 3H, J=11.3Hz)
	3.26	(s, 3H)
	4.30	(q, 9H, J=11.3Hz)
	5.15	(sept, 1H, J=8.9Hz)

RMN ¹³ C δppm(D ₂ O):	15.3	CH ₃ ala
	16.2	CH ₃ ester
	55.2	N ⁺ (CH ₃) ₃
	66.9	OCH
	73.3	CH
	171.5	C=O

11 ALA-Bu

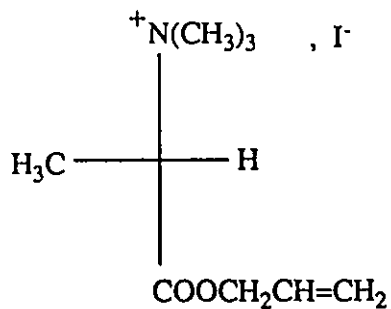


M = 315g

RMN ¹ H δppm(D ₂ O):	0.92	(t, 3H)
	1.4	(m, 2H)
	1.70	(m, 2H, d, 3H)
	3.27	(s, 9H)
	4.35	(t, 2H, q, 1H)

RMN ¹³ C δppm(D ₂ O):	15.6	CH ₃
	16.1	CH ₃
	21.6	OCH ₂ CH ₂ CH ₂
	32.6	OCH ₂ CH ₂ CH ₂
	55.3	N ⁺ (CH ₃) ₃
	70.6	OCH ₂
	73.4	CH
	171.6	C=O

12 ALA-Allyl

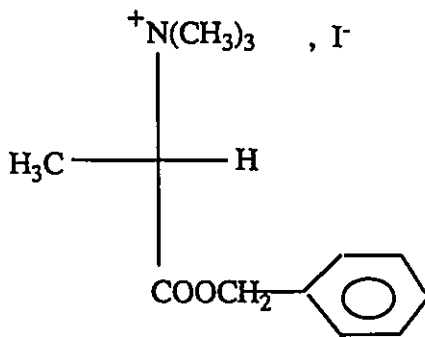


M = 299g

RMN ¹ H δppm(D ₂ O):	1.72	(d, 3H, J=10.7Hz)
	3.28	(s, 9H)
	4.40	(q, 1H, J=10.7Hz)
	4.80	(d, 2H)
	5.40	(m, 2H)
	6.00	(m, 1H)

RMN ¹³ C δppm(D ₂ O):	15.2	CH ₃
	55.0	N ⁺ (CH ₃) ₃
	70.7	OCH ₂
	73.1	CH
	123.1	-CH=CH ₂
	133.8	-CH=CH ₂
	168.9	C=O

13 ALA-Benz



M = 349g

RMN ¹ H δppm(CDCl ₃):	1.66	(d, 3H, J=11.3Hz)
	3.50	(s, 9H)
	4.85	(q, 1H, J=11.3Hz)
	5.20	(m, 2H)
	7.30	(s, 5H)

RMN ¹³ C δppm(CDCl ₃):	13.4	CH ₃
	52.4	N ⁺ (CH ₃) ₃
	68.5	OCH ₂
	69.6	CH
	128.7	C ₄ arom
	128.9	C ₃ arom
	129.1	C ₂ arom
	134.0	C ₁ arom
	167.5	C=O

PURIFICATION DE L'ARGILE (II-1)

acidification: 15g de Montmorillonite-sodium SWy-1 sont dispersés dans 200ml d'eau. Afin d'éliminer les carbonates, le pH de la solution est ajusté à 3.5 en utilisant de l'acide chlorhydrique 1N. Le sédiment obtenu après centrifugation est rincé avec une solution acide de pH=3.5, puis centrifugé et dispersé dans l'eau. Le pH de la suspension est ensuite ajusté à 8, à l'aide de soude 0.1N et la suspension est laissée au repos une nuit.

sédimentation: La suspension est transférée dans un grand bécher et de l'eau est ajoutée jusqu'à obtention de 600ml de solution. Après une nuit de repos, la moitié de la suspension au dessus du sédiment est siphonnée et conservée. La partie restante est redispersée dans 600ml d'eau et après une nuit de repos, la moitié de la suspension au dessus du sédiment est siphonnée... Cette opération est répétée jusqu'à ce que la suspension au dessus du sédiment soit claire après une nuit de repos.

traitement au chlorure de sodium: Les suspensions siphonnées sont réunies et acidifiées jusqu'à pH=3.5 en utilisant de l'acide chlorhydrique 1N, puis 75ml d'une solution saturée en chlorure de sodium est ajoutée. Après quelques heures, on assiste à une flocculation de la solution.

dialyse: Le surnageant écarté, la suspension est placée dans un sac à dialyse* puis plongée dans un récipient rempli d'eau. Après 8 jours, l'eau étant régénérée par un flot continu, la suspension est débarrassée de tout le chlorure de sodium en excès. Le séchage s'effectue par évaporation de l'eau ou par lyophilisation. (*dialyse: membranes Spectrapor, Molecular Weight Cutoff=3500)

CONTROLE DE LA PURIFICATION

- *analyse de la taille de particules* par utilisation d'un Sédigraphe. La distribution de tailles de particules, en forme de Gaussienne, présente un maximum correspond à une taille de 0.2 μ m dans le cas de la Montmorillonite brute et 0.1 μ m dans le cas de la Montmorillonite purifiée. (cf figure 38)

. appareillage: Sédigraphe 5100 Micromeritics

. échantillon: densité de l'argile 2.54g/cm³, concentration 2g/50ml dans une solution de métaphosphate de sodium à 0.5%, température 34.5°C

- *diffraction de rayons X*. Un spectre caractéristique de la Montmorillonite purifiée est représenté figure 25.

- *détermination du taux de sodium*

. méthode directe: le taux de sodium est déterminé par utilisation d'une électrode spécifique du sodium et la droite d'étalonnage 2 (cf figure 19).

. méthode indirecte: positionnement de l'isotherme de désorption du sodium comparé à l'isotherme d'adsorption des cations organiques (cf figure 21).

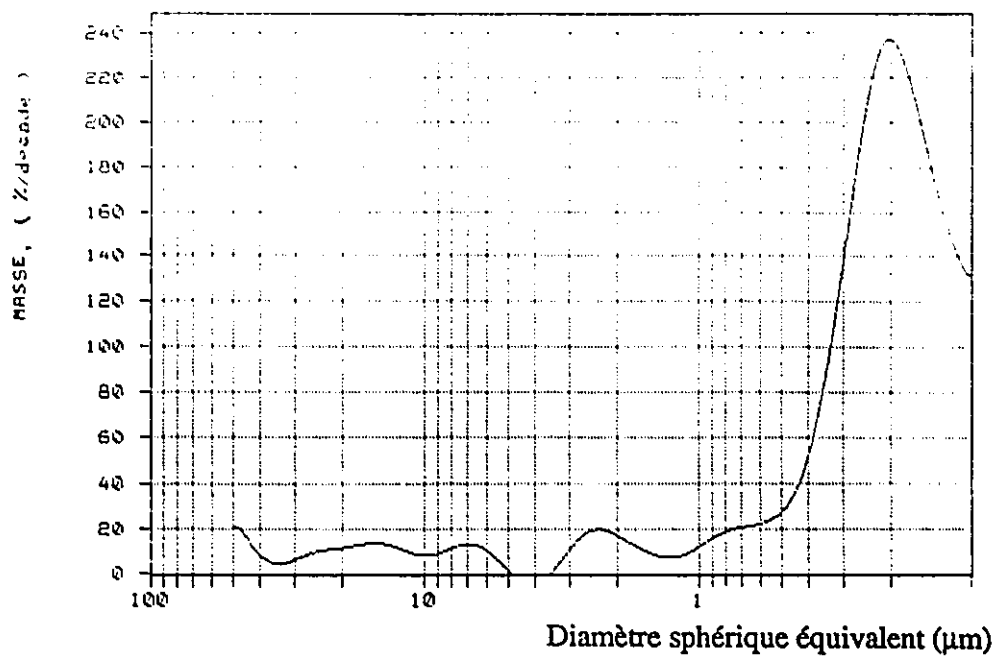


figure 38: a) Sédigraphe de la Montmorillonite brute

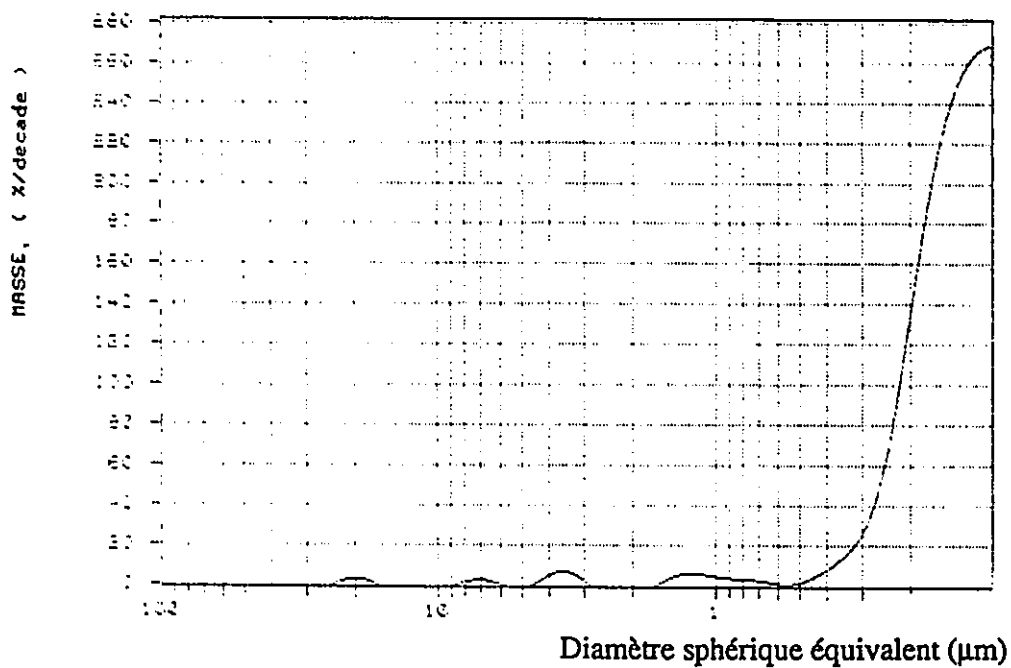


figure 38: b) Sédigraphe de la Montmorillonite purifiée

METHODE COLORIMETRIQUE (III-1-2)

mode opératoire

. *colorant*: Le colorant est préparé en introduisant 1g de vert de bromocrésol dans 15ml de soude 0.1N. Le pH est ajusté à 3 avec de l'acide chlorhydrique 1N et le volume de la solution est amené à 200ml.

. *échantillon*: Dans une ampoule à décanter, 5ml de chloroforme, 5ml de solution à analyser et 1ml de colorant sont additionnés. Après une minute d'agitation vigoureuse, la phase organique est recueillie et étudiée en UV ($\lambda=418\text{nm}$).

appareillage: Spectromètre UV GILFORD modèle "Response"

ELECTRODE SPECIFIQUE (III-2-2)

fixation de la force ionique

Dans une fiole de 50ml, 10ml de triéthanolamine, 2.14g de chlorure d'ammonium et le complément d'eau sont introduits. Afin de fixer la force ionique de 20ml de solution à analyser, 1ml de la solution préparée est additionné.

appareillage: pH/ion mètre CORNING 155

- . électrode de référence à double jonction CORNING 476370
- . électrode sélective du sodium CORNING 476210

DIFFRACTION DE RAYONS X (III-3)

préparation des échantillons: Les échantillons sont obtenus par dépôt, sur des lamelles de verre de microscope de quelques gouttes d'une suspension contenant 40mg d'argile dont la taille de particule est inférieure à $63\mu\text{m}$. Après une nuit, l'eau s'est évaporée. Les échantillons sont placés quelques heures sous pression réduite à une température de 50°C avant d'être analysés.

appareillage: Diffractomètre automatisé Philips PW 1050/81, générateur PW 1730, source Cu

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (IV-1-2)

préparation des colonnes: les colonnes utilisées ont un diamètre intérieur de 0.2 cm et une longueur de 90 cm. L'argile se présente sous forme de poudre dont la taille des particules est comprise entre 125 et 250 μ m. La quantité moyenne d'argile introduite dans les colonnes est de 2.9g.

conditions chromatographiques:

température de l'injecteur	30°C
température du détecteur	40°C
température en début de colonne	30°C
température en fin de colonne	30°C
gaz vecteur	He
débit	25ml/mn
pression de l'injecteur	30psi
volume injecté	0.2ml

appareillage: Chromatographe gaz série 550P, conductivité thermique, GOW-MAC instrument co.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE (IV-2-1)

Les colonnes utilisées présentent un diamètre intérieur de 0.7cm, la quantité d'argile organique lyophilisée introduite est de 0.9g. Le débit est de l'ordre de 0.07ml/min.

appareillage: Polarimètre Perkin-Elmer 241 source Hg 365nm.

MICROSCOPIE A BALAYAGE ELECTRONIQUE

préparation des échantillons: les échantillons sont préparés par simple dépôt de quelques particules d'argiles sur le support recouvert d'une suspension de carbone afin de pouvoir fixer ces particules et assurer la conduction électronique.

appareillage: Microscope électronique à balayage Nanolab 7 opérant à 15KV (filament de tungstène)

REFERENCES

- 1-R.Schöllhorn, "Inclusion compounds" vol1, chap7, Ed par J.L.Atwood, J.E.D.Davis, D.D.McNicol, Academic press (1984)
- 2-M.S.Whittingham, "Intercalation chemistry" chap1, Ed par M.S.Whittingham, A.J.Jacobson, Academic press (1982)
- 3-R.M.Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites" chap1, Academic press (1982)
- 4-I.E Maxwell, Journal of Inclusion Phenomena, 4, 1 (1986)
- 5-S.Caillère, S.Hénin, M.Ratureau, "Minéralogie des argiles I structure et propriétés" 2^eEd, Masson, Paris (1982)
- 6-R.C.Mackenzie, Clay Min.Bull., 6, 52 (1959)
- 7-C.I.Rich, Clays Clay Miner., 16, 15 (1968)
- 8-H.Chamley, "Clay sedimentology", Springer-Verlag, Berlin (1989)
- 9-H.Van Olphen, "An introduction to Clay Colloid chemistry" chap5, Wiley Interscience (1977)
- 10-H.Van Olphen, J.J.Fripiat, "Data handbook for clay materials and other non metallic minerals" p19, Pergamond Press, Oxford (1979)
- 11-S.Caillère, S.Hénin, M.Ratureau, "Minéralogie des argiles II classification et nomenclature" p49, 2^eEd, Masson, Paris (1982)
- 12-A.C.Zettlemoyer, G.J.Young, J.J.Chessick, J.Phys.Chem, 59, 962 (1955)
- 13-référence 10 p28
- 14-référence 10 p209
- 15-M.M.Mortland, Adv.Agron., 22, 75 (1970)
- 16-J.P.Rupert, W.T.Granquist, T.J.Pinnavaia, "Chemistry of clays and clay minerals" chap6, Ed par A.C.D.Newman, Longman Scientific & Technical (1987)
- 17-J.M.Adams, K.Martin, R.McCabe, Journal of Inclusion Phenomena, 5, 663 (1987)
- 18-P.Laszlo Acc.Chem.Res., 121, 19 (1986)
- 19-P.Laszlo, La Recherche, 219, 314 (1990)
- 20-T.J.Pinnavaia, R.Raythatha, J.Guo-Shuh Lee, L.J.Halloran, J.F. Hoffman, J.A.C.S., 101,

6891 (1979)

21-M.Tajik, C.Detellier, J.Chem.Soc.,Chem.Comm., 1824 (1987)

22-R.M.Barrer, Pure & Appl.chem., 61, 1903 (1989)

23-R.M.Barrer, Clays Clay Miner., 37, 385 (1989)

24-R.M.Barrer, Journal of Inclusion Phenomena, 4, 109 (1986)

25-V.J.Thielmann, J.L.McAtee, J.Chromat., 147,408 (1978)

26-J.L.McAtee, Robbins, Clays Clay Miner., 28, 61 (1980)

27-A.V.Kiselev, N.P.Lebedeva, I.I.Frolov, Y.I.Yashin, Chromatogr., 5, 341 (1972)

28-D.White, Nature, 179, 1075 (1957)

29-M.A.Hughes, D.White, A.L.Roberts, Nature, 184, 1796 (1959)

30-J.Van Rysselberge, M.Van Der Stricht, Nature, 193, 1281 (1962)

31-C.T.Cowan, J.M.Hartwell, Nature, 190, 712 (1961)

32-J.Petranek, M.kolinsky, D.Lim, Nature, 207, 1290 (1965)

33-F.J.Ritter, G.M.Meyer, F.Geiss, J.Chromat., 19, 304 (1965)

34-Y.Nakamura, A.Yamagishi, T.Iwamoto, M.Koga, Clays Clay Miner., 36, 530 (1988)

35-A.Yamagishi, J.Chromat., 262, 41 (1983)

36-A.Yamagishi, R.Ohnishi, J.Chromat., 245, 213 (1982)

37-A.Yamagishi, J.Chromat., 319, 299 (1985)

38-F.Tsvetkov, U.Mingelgrin, Clays Clay Miner., 35, 391 (1987)

39-référence 10 p128

40-G.Villemure, "Photochemical Applications of the Intercalation of Organic Cations in Clay Minerals" Theses de doctorat, Universite d'Ottawa 1987

41-référence 9 p249

42-M.L.Jackson, L.D.Whittig, R.P.Pennington, Soil Sci.Soc.Amer.Proc., 14, 77 (1949)

43-R.C.Mackenzie, Clays Clay Miner.Bull., 3, 4 (1956)

44-C.B.Tanner, M.L.Jackson, Soil Sci.Soc.Amer.Proc., 12, 60 (1947)

45-Z.Z.Zhang, P.F.Low, J.H.Cushman, C.B.Roth, Soil Sci.Soc.Amer.J., 54, 59 (1990)

46-J.E.Welton, "SEM Petrology Atlas" The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa-USA (1984)

47-R.E.Grim, N.Guven, "Developpement in sedimentology 24: Bentonites", Elsevier 1978

- 48-W.J.Koros, D.R.Paul, "Synthetic membranes" p155, Ed par M.B.Chenoweth, Harwood Academic Publishers (1984)
- 49-R.A.Boissonas, St.Guttman, P.A.Jaquenoud, J.P.Waller, *Helv.Chim.Acta*, 39, 1421 (1956)
- 50-C.L.Penney, P.Shah, S.Landi, *J.Org.Chem.*, 50, 1457 (1985)
- 51-I.Arai, I.Muramatssu, *J.Org.Chem.*, 48, 121 (1983)
- 52-N.L.Benoiton, F.M.Chen, *Peptide Proc, Eur.Pept.Symp.*, 14th, 149 (1976)
- 53-N.L.Benoiton, J.R.Coggins, "Progress in Peptide research" vol2, Gordon & Breach, New York (1972)
- 54-H.Z.Sommer, H.I.Lipp, L.L.Jackson, *J.Org.Chem*, 36, 824 (1971)
- 55-J.A.Riddick, W.B.Bunger, T.K.Sakano, "Techniques of chemistry voll: Organic solvents" 4thEd, Wiley Interscience (1986)
- 56-référence 9 chp 11
- 57- R.M.Barrer, K.Brummer, *Trans.Farad.Soc.*, 59, 959 (1963)
- 58-E.Ruiz Hitzky, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.Inc.Non lin.Opt.*, 161, 433 (1988)
- 59-R.M.Barrer, A.D.Millington, *J.Colloid Interface Sci.*, 25, 359 (1967)
- 60-B.Gu, H.E.Doner, *Clays Clay Miner.*, 38, 493 (1990)
- 61-L.Margulies, H.Rozen, S.Nir, *Clays Clay Miner.*, 36, 270 (1988)
- 62-G.J.Chamberlin, "Colorimetric chemical analytical methods" p24, 9thEd rew by G.Shute NewYork (1980)
- 63-C.E.Pearson, "Handbook of Applied Mathematics" 2^eEd, Van Nostrand Reinhold company (1983)
- 64-référence 9 chap1
- 65-T.R.E.Kressman, J.A.Kitchener, *J.Chem.Soc.*, 259, 1190 (1948)
- 66-W.H.Slabaugh, *J.Phys.Chem.*, 58, 162 (1954)
- 67-W.H.Slabaugh, F.Kupka, *J.Phys.Chem.*, 62, 599 (1958)
- 68-O.D.Bonner, F.L.Livingstone, *J.Phys.Chem.*, 60, 530 (1956)
- 69-J.Koryta, K.Strilik, "Ion selective electrodes" chap3, 2thEd, Cambridge University Press (1983)
- 70-J.Vesely, D.Weiss, K.Strilik "Analysis with ion selective electrodes" p176, Ed Ellis

Horwood limited (1978)

71-D.M.Moore, R.C.Reynolds, "X Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay minerals", Oxford University Press, NewYork (1989)

72-W.H.Blackburn, W.H.Dennen, "Principles of Mineralogy" chap13, WCB, Dubuque Iowa (1988)

73-référence 71 p221

74-référence 71 p223

75-"Handbook of Chemistry and Physics" 63^e Ed, R.C.Weast, M.J.Astle, CRC Press (1982-1983)

76-S.B.Hendricks, J.Phys.Chem., 45, 65 (1941)

77-J.A.Rauselle-Colom, V.Fornés, Am.Mineral., 59, 790 (1974)

78-R.M.Barrer, D.M.MacLeod, Trans.Farad.Soc., 51, 1290 (1955)

79-Y.Sugahara, S.Satokawa, K.I.Yoshioka, K.Kuroda, C.Kato, Clays Clay Miner., 37, 143 (1989)

80-H.Hartman, G.Sposito, A.Yang, S.Manne, S.A.C.Gould, P.K.Hansma, Clays Clay Miner., 38, 337 (1990)

81-L.Szepesy, "Gas chromatography" chap2, CRC Press, Cleveland (1970)

82-W.M.Benzel, D.L.Graf, Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 1769 (1984)

83-I.M.Marine, S.J.Fritz, Water Ressour.Res., 17, 73, (1981)

84-R.T.Chern, W.J.Koros, H.B.Hopfenberg, V.T.Stannett, "Materials Science of Synthetic Membranes" chap2, Ed par D.R.Lloyd, American Chemical Society (1985)

85-Agency of industrial sciences and technology, JP APPL.82/29456, 25 fev 1982

86-Mitsubishi Mining and Cement Co., JP APPL.83/213784, 14 nov 1983

87-M.Yamamoto, K.Toi, H.Mishima, JP APPL.84/182677, 03 sept 1984

88-D.Worsh, F.Vögtle, "Topics in current chemistry 140" p23, Springer Verlag (1987)

89-Alton Meister, "Biochemistry of the Amino Acids" p20, Academic press (1957)

90-J.S.Davis, "Amino Acids and Peptides" Chapman and Hall (1985)

91-S.Bornam, New Focus, 9, 9 (1990)