
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CENTRE
UNIVERSITAIRE BELHADJ BOUCHAIB D'AÏN-TEMOUCHENT



Institut des Sciences
Département de Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Mémoire
Pour l'Obtention du Diplôme de Master
Spécialité Chimie Macromoléculaire
Thème :

**APPLICATION DES CATALYSEURS
METALLIQUES DANS LA REACTION
D'ESTERIFICATION**

Présenté par :

M^{elle}. Benboukhari Maroua
M^{elle}. Zidoune Imane

Soutenu en 18/06/2023

Devant le jury composé de :

<i>Président :</i>	<i>Mme. Fekih Nadia</i>	<i>(M.C.A) C.U.B.B.A.</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>Mme. Ramdani Nassima</i>	<i>(M.C. B) C.U.B.B.A.</i>
<i>Encadrant :</i>	<i>Mme. Berrichi Amina</i>	<i>(M.C.A) C.U.B.B.A.</i>

Dédicace



Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect: mon cher père **SAID***

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non a més exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse: mon adorable mère

HOURIA

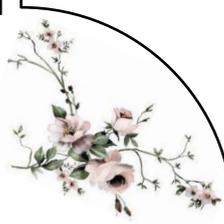
*A mes adorables frères **ABD RAZZAK** et **ABD ENNOUR** qui m'ont soigneusement épaulé.*

*A ma grande famille **ZIDOUNE**.*

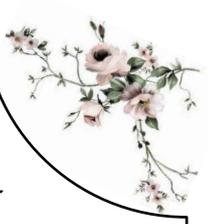
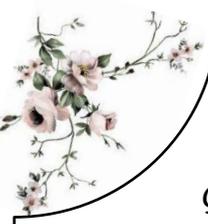
*Sans oublier mon binôme **MAROUA** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

A ceux qui m'ont encouragé et soutenue moralement pendant les moments les plus difficiles et durant toute ma vie.

Inchallah ce travail soit l'accomplissement de nos vœux et de notre laborieux travail.



Dédicace



Grâce à **DIEU** qui m'a donné la force et la patience pour réussir et finir ce mémoire, J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail :

*A ma très chère mère **SOUËDE***

Pour son amour, tendresse et soutien sans fin et ses prières pour que je réussisse et me rende là où je suis maintenant.

*A mon très cher père **MOHAMED***

Pour sa fatigue, son sacrifice et son soutien tout au long de ma vie et son travail sur notre bonheur et pour tout ce qu'il m'a donné.

*A mes adorables frères **SOUHAIB** et **BACHIR** qui m'ont soigneusement épaulé.*

*A ma grande famille **BENGANA**.*

*J'exprime aussi ma profonde gratitude à mon binôme et mon amie **IMANE**.*

Inchallah ce travail soit l'accomplissement de nos vœux et de notre laborieux travail.



Remerciements

*Nous remercions **ALLAHE**, le tout puissant pour le courage et la force qu'il nous a donné pour mener ce travail jusqu'à la fin.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements pour notre encadreur Mme. **BERRICHI Amina**, Maitre de conférences « A » à l'université Belhadj BOUCHAIB d'Ain Témouchent, d'avoir accepté de nous encadrer, ainsi que pour ses remarques pertinentes, son encouragement et la confiance qu'elle nous a accordée tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Nous remercions Mme **FKIH Nadia**, Maitre de conférences « A » à l'université Belhadj BOUCHAIB d'Ain Témouchent, pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail, et ses conseils judicieux.*

*Nous exprimons nos remerciements les plus sincères à Mme **RAMDANI Nassima**, Maitre de conférences « A » à l'université Belhadj BOUCHAIB d'Ain Témouchent, de lire et examiner ce mémoire.*

*Nous remercions aussi le directeur de laboratoire LCSCO, Monsieur **ZIANI CHERIF Chawki**, professeur à l'université de TLEMCEM pour sa contribution.*

*Nous remercions les ingénieures Mme **AMRAOUI Bahria** et Mme **BEKADDA Ouahiba** de laboratoire à l'université d'Ain Temouchent.*

*Nous remercions aussi Mme **MOKRI Fatima**, l'ingénieure de laboratoire LCSCO, pour sa gentillesse.*

*Nous remercions Mlle **ABBOU Sarra** Pour l'aide apportée à notre égard et ceci au dépend de son temps.*

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références	2
<u>Chapitre I : Etude bibliographique</u>	
I. Introduction.....	3
I. 1.La définition générale du catalyseur.....	3
I. 2.Les différents formes des catalyseurs	4
I. 3. Les applications de la catalyse.....	5
I. 4.Catalyseurs métalliques	5
I.5.Les différents types des catalyseurs.....	6
I. 5.1.Définition de la catalyse hétérogène.....	7
I. 5.2.Mécanisme de catalyseurs hétérogènes	8
I. 5.3.Le cycle catalytique de la catalyse hétérogène	8
II. Estérification des acides	9
II.1.1. Propriétés	9
II.1.2.Mécanisme	9
II.1.3.Rendement de la réaction d'estérification.....	12
II.1.4. Cinétique	12
II.1.Estérification d'acide furoïque.....	13
II.2.Estérification d'acide succinique	15
III. Estérification d'acide furoïque et succinique par les catalyseurs hétérogènes.....	17
III. 1. Estérification d'acide furoïque par les catalyseurs hétérogènes.....	17
III. 2. Estérification d'acide succinique par les catalyseurs hétérogènes	18
IV. Conclusion	21
Références.....	22

Chapitre II: Partie expérimentale

I. Introduction.....	25
II. Les produits, matériels et appareillages utilisés	25
II.1. Matériels et appareillages	25
II.2. Les propriétés des produits	26
III. La synthèse des esters	27
III.1. Synthèse d'ester succinate.....	27
III.2. Synthèse d'ester furoate	29
IV. Caractéristique des produits.....	30
V. Les techniques de caractérisation.....	32
V.1. Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)	32
V.2. UV-visible	34
V.3. La spectroscopie infrarouge (IR).....	36
Références	38

Chapitre III: Partie résultats et discussion

I. Introduction.....	39
II. Les résultats d'IR	39
III. Les résultats d'HPLC	43
III.1. Estérification d'acide succinique.....	43
III.2. Estérification d'acide furoïque	46
IV. Proposition de mécanisme réactionnel.....	47
V. Conclusion	50
Conclusion générale	51

Liste des figures

Figure I.1 : L’Influence du catalyseur sur l’évolution du système réactionnel	3
Figure I.2 : Le cycle catalytique.....	4
Figure I.3 : Les différentes formes des catalyseurs	4
Figure I.4 : Quelques catalyseurs métalliques et leur forme.....	6
Figure I.5 : Représentation schématique de l'action d'un catalyseur	6
Figure I.6 : Le cycle catalytique de la catalyse hétérogène	8
Figure I.7 : Plan directeur pour le développement de produits à base d’acide succinique	15
Figure II.1 : Le montage à reflux d’acide succinique et l’éthanol	27
Figure II.2 : Le principe de fonctionnement d’un chromatographe HPLC	33
Figure II.3 : Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)	33
Figure II.4 : spectre visible.....	35
Figure II.5 : Un spectromètre UV/Visible.....	35
Figure II.6 : Spectroscopie IR-TF	37
Figure III.1 : Spectre IR de FePO ₄	39
Figure III.2 : Spectre IR de FePO ₄ /ZrO ₂	40
Figure III.3 : Spectre IR d’acide succinique	41
Figure III.4 : Spectre IR d’acide furoïque.....	42
Figure III.5 : Spectre HPLC d’acide succinique 100ppm.....	43
Figure III.6 : Spectre HPLC de réaction d’estérification d’acide succinique à blanc.....	44
Figure III.7 : Spectre HPLC de réaction d’estérification d’acide succinique avec FePO ₄ ..	45
Figure III.8 : Spectre HPLC de réaction d’estérification d’acide succinique	45
Figure III.9 : Spectre HPLC d’acide furoïque 100ppm	46
Figure III.10 : Spectre HPLC de réaction d’estérification d’acide furoïque.....	47

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Effet du support du catalyseur sur l’estérification oxydative 1,4-butanediol ...	20
Tableau II.1 : Les matériels et les appareillages utilisés.....	25
Tableau II.2 : Les produits utilisés pour la préparation des ester.....	26
Tableau II.3 : Les solvants utilisés.....	26
Tableau III.1 : Les bandes IR caractéristiques d’acide succinique.....	41
Tableau III.2 : Les bandes IR caractéristiques d’acide furoïque	42

Liste des schémas

Schéma I.1 : Classification de la catalyse	7
Schéma I.2 : Protonation du groupe carbonyle	10
Schéma I.3 : Formule mésomère d'acide carboxylique protoné	10
Schéma I.4 : Protonation du groupe hydroxyle	10
Schéma I.5 : Protonation du groupe carbonyle	11
Schéma I.6 : L'attaque nucléophile de l'alcool sur l'acide protoné	11
Schéma I.7 : Transfert du proton (H+) issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles.....	11
Schéma I.8 : Formation d'une molécule d'eau	11
Schéma I.9 : Déprotonation vers un ester	11
Schéma I.10 : Modèle de la réaction d'estérification entre l'acide 2-furoïque et le n-butanol ..	13
Schéma I.11 : Le mécanisme d'estérification de l'acide 2-furoïque avec l'alcool	14
Schéma I.12 : Estérification d'acide succinique avec un alcool.....	16
Schéma I.13 : Procédé d'estérification de l'acide succinique	17
Schéma 14 : Synthèse du succinate de diphenyle à partir de l'acide succinique et du phénol	18
Schéma 15 : Voie plausible pour la formation de DMS	19
Schéma II.1 : Reaction d'esterification de l'acide succinique avec l'ethanol.....	28
Schéma II.2 : Reaction d'esterification de MES avec l'ethanol	28
Schéma II.3 : Reaction d'esterification de l'acide succinique en presence de catalyseur....	28
Schéma II.4 : Reaction d'esterification de MES en presence de catalyseur FePO ₄	28
Schéma II.5 : Reaction d'esterification de l'acide succinique en presence de catalyseur....	29
Schéma II.6 : Reaction d'esterification de l'acide MES en presence de catalyseur.....	29
Schéma II.7 : Reaction d'esterification de l'acide furoïque avec l'ethanol	29
Schéma II.8 : Reaction d'esterification de l'acide furoïque en presence de catalyseur	30
Schéma II.9 : Reaction d'esterification de l'acide furoïque en presence de catalyseur	30
Schéma III.1 : Mécanisme de la synthèse de furoate	48
Schéma III.2 : Mécanisme de la synthèse de succinate.....	49

Abréviations

Au	l'or
Ag	Argent
AS	Acide succinique
Bar	Unité de pression
β	bêta
CCM	Chromatographie sur couche mince
Co	Cobalt
Cu	Cuivre
°C	degré Celsius
D	Densité
DES	Succinate de diéthyle
DMS	Succinate de diméthyle
FITR	Infrarouge à transformée de Fourier
G	Gramme
GBL	gamma-Butyrolactone
H	heure
HPA	hétéropolyacide
H ₂ O	L'eau
IR	Infrarouge
Ir	Iridium
LCSCO	Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique
MES	Succinate de monoéthyle
MHB	Methyl-4-hydroxybutyrate
Mg(OH) ₂	Hydroxyde de magnésium
Mmol	Millimole
mL	Millilitre
Mg	Milligramme
m ² /g	Mètre cube par gramme
Min	Minute
NaOMe	Méthanolate de sodium
Ni	Nickel

Nm	Nanomètre
NPs	Nanoparticules
Pd	Palladium
P(O ₂)	Pression partielle d'oxygène
Pt	Platine
PVC	Polychlorure de vinyle
Rdt	Rendement
Rh	Rhodié
R-OH	Alcool
Si/Al	Silicium/ Aluminium
TCA	Tricarboxylique
THF	Tétrahydrofurane
TiO ₂ /NP	Titanium dioxide nanoparticle
T°	Température
T _f	Température de fusion
T _{éb}	Température d'ébullition
Zn	Zinc
ZnO	L'oxyde de zinc
ZrTPA30PEGT100	Acide tungstophosphorique/zircone

Introduction générale

Introduction générale

La catalyse est l'épine dorsale du secteur chimique. Presque la plus part des processus dans l'industrie chimique utilisent la catalyse, en particulier la catalyse hétérogène. Par l'augmentation substantielle de la vitesse de transformation chimique et l'amélioration de la sélectivité de la réaction au produit désiré [1].

Le catalyseur métallique est l'une des principales branches du catalyseur solide et l'un des catalyseurs les plus anciens et les plus répandus. De façon générale, les catalyseurs des métaux sont des matériaux très dispersés, c'est-à-dire des matériaux dont la surface est très élevée. En outre, ces matériaux sont des systèmes intéressants pour la recherche scientifique et sont habituellement utilisés pour l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'oxydation, l'isomérisation, la cyclisation, l'hydrolyse et l'estérification [2].

Il est impératif de mettre en place dans la société fossile une société plus respectueuse de l'environnement par l'utilisation de la biomasse qui est une alternative renouvelable prometteuse [3]. L'acide succinique est une substance chimique à valeur ajoutée signalées par les États-Unis-Ministre de l'énergie en 2004, qui est capable de subir diverses réactions à des produits utiles [4]. Bien que de nombreuses publications sur l'hydrogénation ont été publiées, l'estérification de l'acide succinique par alcools sont limitées et pour cela les auteurs présentent de nouvelle recherche [5].

La catalyse par les métaux de transition constitue un instrument puissant pour les chimistes [6]. Les chercheurs ont exprimé leur intérêt à l'utilisation des catalyseurs à base de fer pour la synthèse organique et d'autres réactions industrielles [7]. Il s'agit du métal le plus abondant dans la croûte de la terre après l'aluminium et à moindre coût que les métaux précieux fréquemment utilisés [8]. Il n'est pas toxique et possède une capacité spécifique importante [9].

Notre mémoire est présenté sous forme de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur la réaction d'estérification par deux acides et les catalyseurs utilisés.
- Le second chapitre décrit la partie expérimentale où nous présenterons les modes opératoires, les produits utilisés au cours d'étude et les méthodes d'analyses physico-chimiques.
- Le dernier chapitre est consacré à la présentation des différentes synthèses effectuées et une discussion des résultats obtenus.

On terminera ce manuscrit par une conclusion générale.

Référence :

- [1] C. Naccache, Catalyse Heterogene Dans Les Procèdes industriels, Ed. Techniques Ingénieur, 2005, p.
- [2] J. H. Sinfelt, Reviews of Modern Physics 1979, 51, 569-589.
- [3] G. W. Huber, S. Iborra and A. Corma, Chemical reviews 2006, 106, 4044-4098.
- [4] T. Werpy and G. Petersen in Top value added chemicals from biomass: volume I--results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, Vol. National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2004.
- [5] X. Cui, Y. Li, C. Topf, K. Junge and M. Beller, Angewandte Chemie 2015, 127, 10742-10745.
- [6] D. Hueber in Design, synthèse et application de nouveaux catalyseurs d'or (I) et d'or (III), Vol. Université de Strasbourg, 2015.
- [7] J. A. Moulijn, P. W. van Leeuwen and R. A. van Santen, Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis, Elsevier, 1993, p.
- [8] I. Bauer and H.-J. Knölker, Chemical reviews 2015, 115, 3170-3387.
- [9] B. Nouria and A. FZ in Etude des propriétés photocatalytiques de NiAl_2O_4 massive et $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$, Vol. université de jijel, 2020.

Chapitre I : Etude

Bibliographique

I. Introduction :

Au sein de la société d'aujourd'hui, la catalyse est un secteur de recherche extrêmement important. Elle tient une position stratégique dans la quête de processus de synthèse plus écologiques et économiques dans l'atome et l'énergie. Dans ce chapitre on présente l'application de la catalyse hétérogène dans les réactions d'estérifications notamment les catalyseurs à base de fer [1].

I. 1.La définition générale du catalyseur :

La nomenclature de la catalyse en chimie c'est katálysis en grec ancien ça veut dire « Détacher » [2], se désigne à la réorientation et l'accélération de la cinétique d'une réaction à l'aide d'un catalyseur, et parfois à la sélectivité pour orienter la réaction dans un sens favorable c'est-à-dire production d'un produit préférablement qu'un autre [3]. La quantité utilisée de catalyseur est beaucoup plus faible que la quantité des réactifs. De la façon générale il n'apparaît pas dans le bilan de la réaction, ce qui montre leur influence sur la vitesse de la réaction [4].

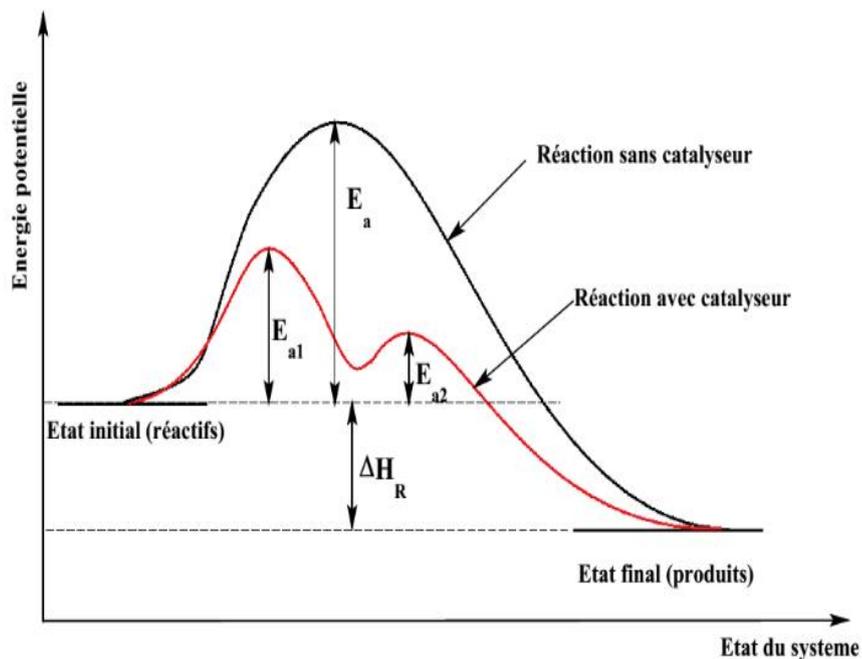


Figure I.1 : L'Influence du catalyseur sur l'évolution du système réactionnel [5].

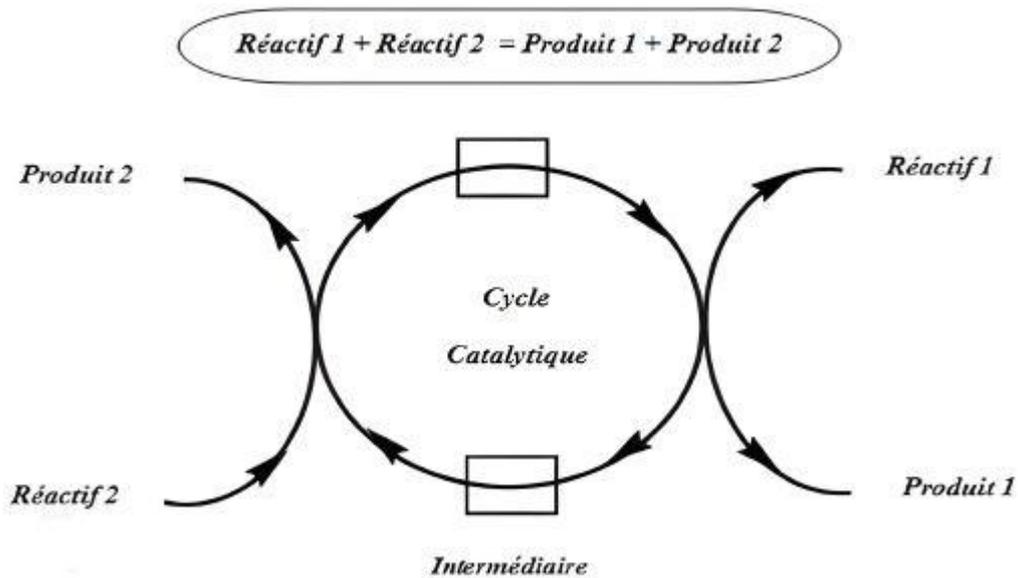


Figure I.2 : Le cycle catalytique [6].

Les catalyseurs sont des substances capables d'accélérer et de réduire les réactions chimiques, ils peuvent le faire sans épuisement ou peuvent subir une modification chimique lorsque les réactifs sont transformés en produits. Leur structure et leurs propriétés sont essentiellement identiques avant et après une réaction chimique [7].

I. 2. Les différentes formes des catalyseurs :

Un catalyseur solide est habituellement employé pour les réactifs dans la phase liquide ou gazeuse. Plus la zone spécifique est élevée (m^2/g), plus l'activité de cette dernière est importante, ce qui signifie que le solide sera plus poreux et divisé, ils sont faciles à isoler, et thermiquement stable [8].



Figure I.3: Les différentes formes des catalyseurs [9].

I. 3. Les applications de la catalyse :

La catalyse est impliquée dans de nombreux procédés industriels. A élargi le domaine de l'industrie chimique, jouant un rôle primordial dans certains secteurs différents tels que [10]:

- Le raffinage du pétrole : qui est difficilement concevable sans la catalyse, parmi les procédés catalytiques d'une raffinerie de pétrole on cite le reformage catalytique qui produit l'essence à grande indice d'octane.
- Les processus biologiques : la plupart des processus biologiquement importants sont issus de la catalyse.
- La protection de l'environnement.
- La pétrochimie.
- La chimie de spécialités.
- La chimie fine, la polymérisation ainsi que la dépollution, etc.

La catalyse est également utilisée à la vie quotidienne, par exemple :

- L'utilisation de la levure de boulanger pour la fabrication du pain.
- Les pot catalytiques.

I. 4. Le catalyseur métallique :

Les excellents catalyseurs métalliques provient des métaux de transition ; ces dernière possèdent des orbitales d incomplètement remplies, qui leur permettent de donner et d'accepter facilement des électrons d'autres molécules tels que : Co, Ni, Cu (métaux 3d); Rh, Pd, Ag (4d métaux); Ir, Pt, Au (5d métaux) [11].

Les catalyseurs métalliques existent généralement sous forme de cristaux, présentant une structure poly cristalline. Les atomes exposés à la surface du cristal peuvent fournir de nombreux centres d'adsorption pour les molécules d'adsorption chimique. La densité élevée et la diversité des centres d'adsorption sont l'un des avantages des catalyseurs métalliques, qui peuvent catalyser plusieurs réactions compétitives en même temps. Mais cela conduit aussi à une réaction moins sélective [12].

Les catalyseurs métalliques sont susceptibles de jouer un rôle essentiel dans la protection de l'environnement, la chimie verte et les procédés de conversion ou de stockage de l'énergie [11].

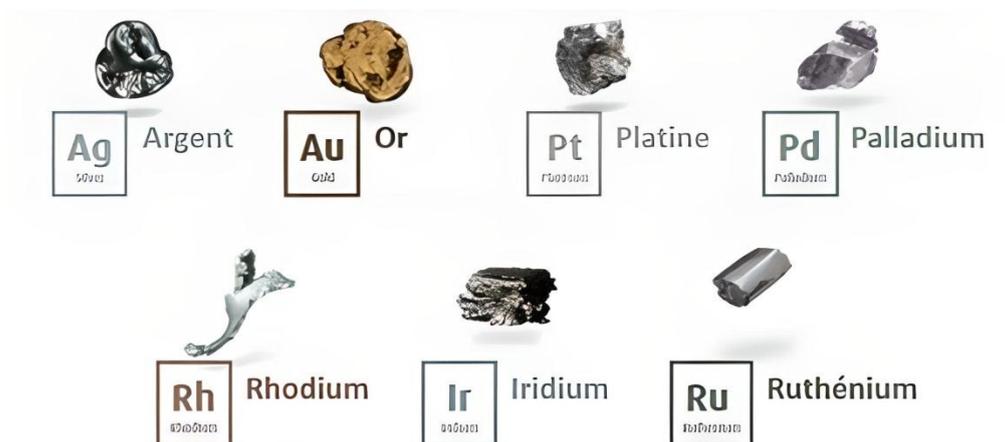


Figure I.4 : Quelques catalyseurs métalliques et leur forme.

La figure ci-dessous montre comment la surface d'un catalyseur métallique peut accélérer une réaction en associant des matériaux et en formant des molécules de produit.

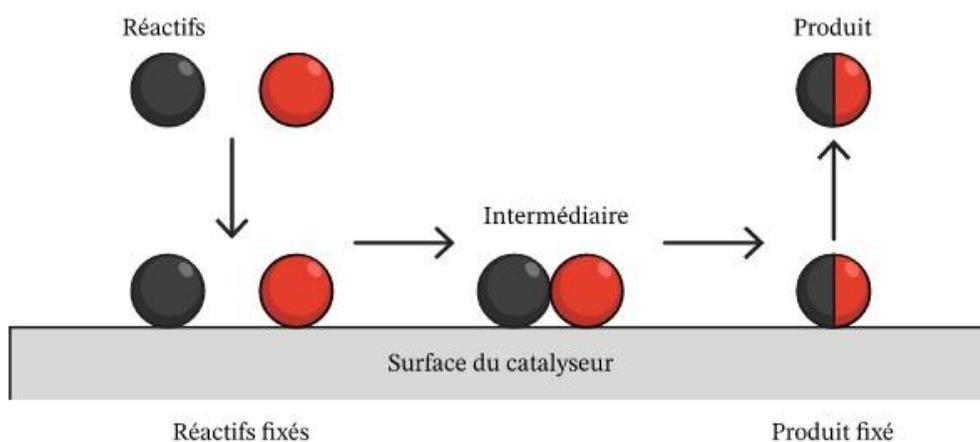


Figure I.5 : Représentation schématique de l'action d'un catalyseur [13].

I. 5. Les différents types des catalyseurs:

La catalyse peut être classifiée selon la nature du catalyseur et en fonction du mécanisme impliqué, alors on peut avoir le diagramme suivant:

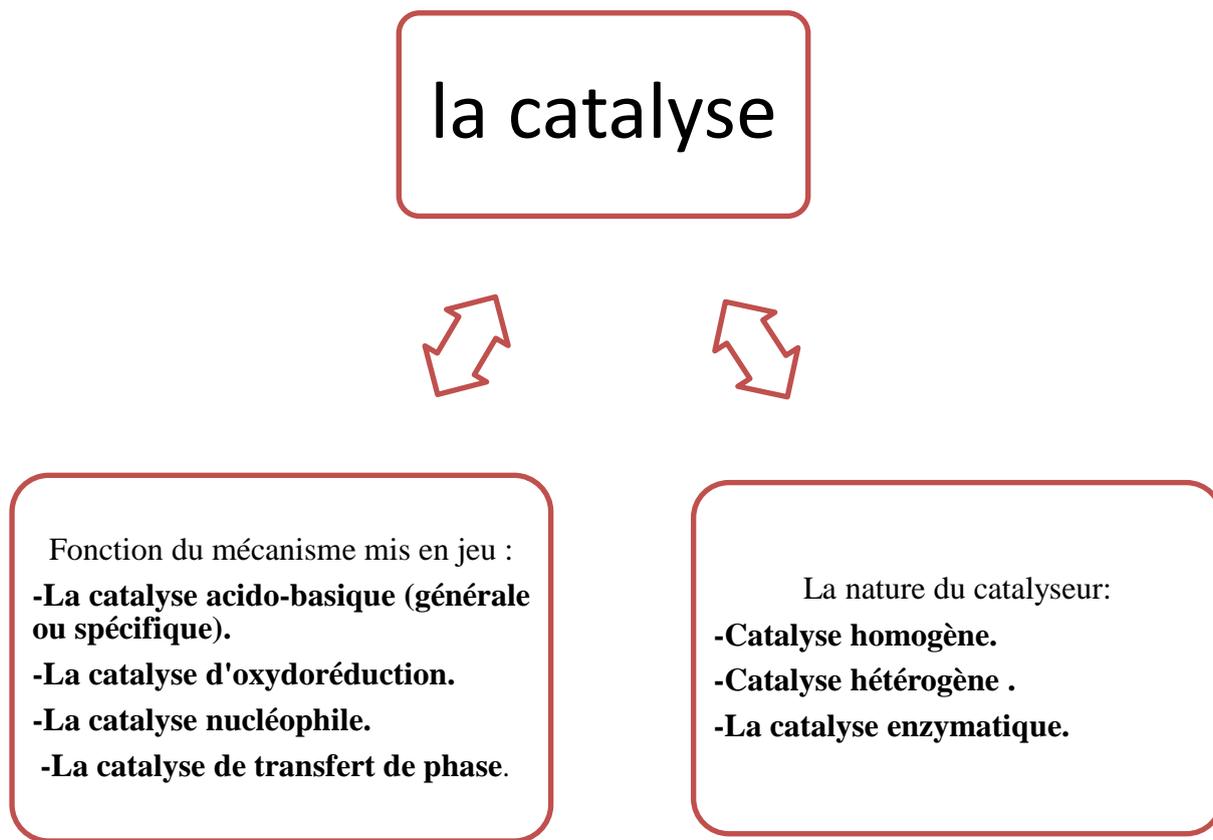


Schéma I.1 : Classification de la catalyse [9].

I. 5.1. Catalyse hétérogène:

On catalyse hétérogène, le catalyseur est solide, tandis que les réactifs et les produits sont liquides ou gazeux. Ce genre de réaction est principalement dû à la surface spécifique du catalyseur. Il s'agit donc de disposer de matériaux poreux avec la plus grande surface possible de pores ou de métaux finement divisés [14].

À l'heure actuelle, la catalyse hétérogène représente environ 95 % des processus industriels, en particulier en ce qui concerne la facilité de séparation des produits et des catalyseurs [15].

I. 5.2. Mécanisme des catalyseurs hétérogènes :

Pour les catalyseurs hétérogènes, il se produit des réactions chimiques à la surface du matériau. Par conséquent, les catalyseurs hétérogènes sont généralement des matières très poreuses parce que la surface est grande. Dans certains cas, la matière catalytique elle-même peut être synthétisée à partir d'une grande surface spécifique. Dans d'autres cas, on utilise un matériau relativement inerte en tant que support pour stabiliser les NP métalliques entre 2 et 20 nm, dont la composition chimique influe sur les propriétés catalytiques, mais aussi sur la taille et la forme des particules métalliques. La présence de particules métalliques joue également un rôle important dans la détermination du nombre et du type relatifs d'atomes de métal exposés à la surface des cristaux métalliques [16].

I. 5.3. Le cycle catalytique de la catalyse hétérogène :

Le cycle catalytique est divisé en cinq étapes, sont les suivantes [17]:

- 1- Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- Interaction en surface des réactifs adsorbés.
- 4- Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Tous ces processus et phénomènes constituent une transformation chimique [18].

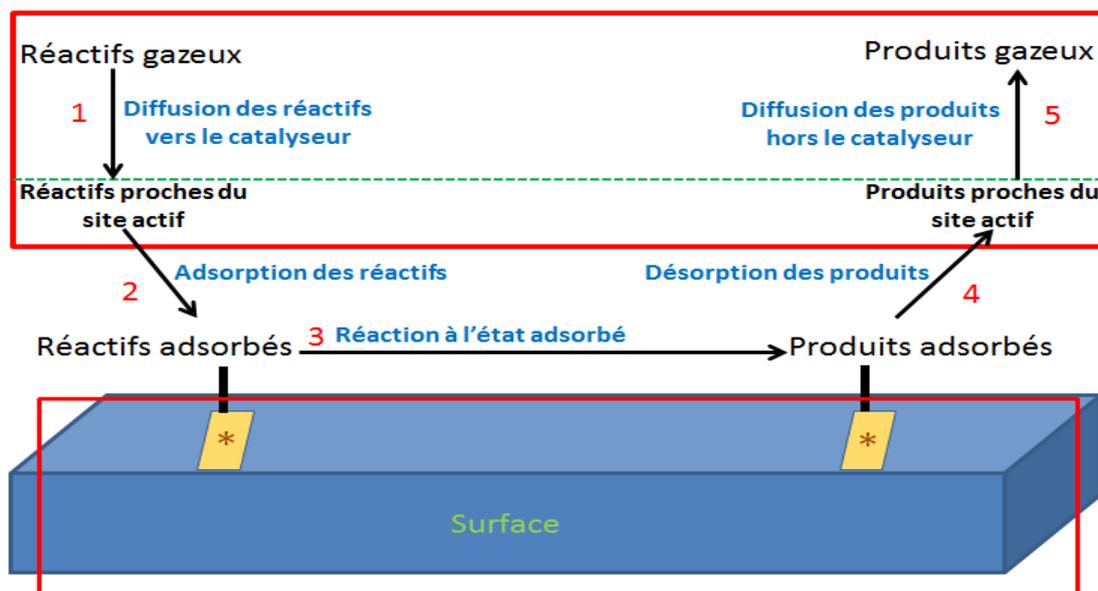


Figure I.6 : Le cycle catalytique de la catalyse hétérogène [19].

II. Estérification des acides :

L'estérification est une réaction en chimie organique permettant de synthétiser un ester ; c'est la condensation entre un alcool et un acide carboxylique.

Elle peut s'effectuer à partir d'autres réactifs, en particulier à la place de l'acide carboxylique, on emploie un de ses dérivés (chlorure d'acyle ou anhydride d'acide) pour augmenter les rendements en esters.

Cette réaction a été étudiée pour la première fois en 1861 par Berthelot et Armand Péan de Saint-Gilles. Ils ont montré que la réaction d'estérification s'accompagnait de la réaction inverse : l'hydrolyse de l'ester [20].

II.1.1. Propriétés :

L'estérification est une réaction réversible lente et limitée (à cause justement de la réaction inverse, l'hydrolyse). Elle est aussi quasi thermique (elle ne dégage pas et n'absorbe pas de la chaleur). Une variation de la température n'a aucune influence sur le rendement (Loi expérimentale de Van'tHoff). De même, une variation de la pression n'entraîne aucun déplacement de l'équilibre (vu que dans quasiment tous les cas, les réactifs et les produits sont des liquides, loi expérimentale de Châtelier). Au mieux, l'augmentation de la température accélère la réaction et permet d'atteindre la vitesse limite de l'équilibre d'estérification [21].

II.1.2. Mécanisme :

Le mécanisme présenté est valable pour les alcools primaires, secondaires et tertiaires. On choisit pour catalyseur H^+ . Ce mécanisme se décrit en cinq étapes (dont deux équilibres de protonation-déprotonation rapides) [22].

Il existe deux possibilités de protonation de l'acide carboxylique :

1. La protonation du groupe carbonyle (schéma 2 et 3).

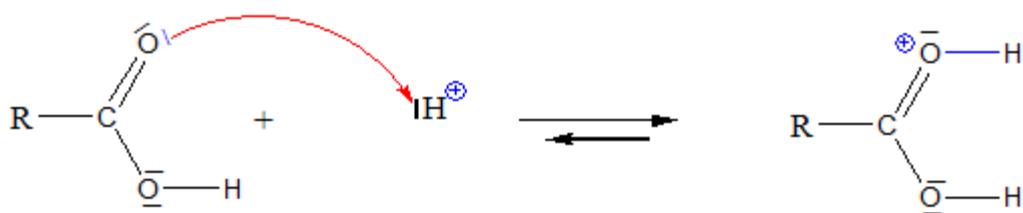


Schéma I.2: Protonation du groupe carbonyle.

Ici, l'ion formé est stabilisé par mésomérie :

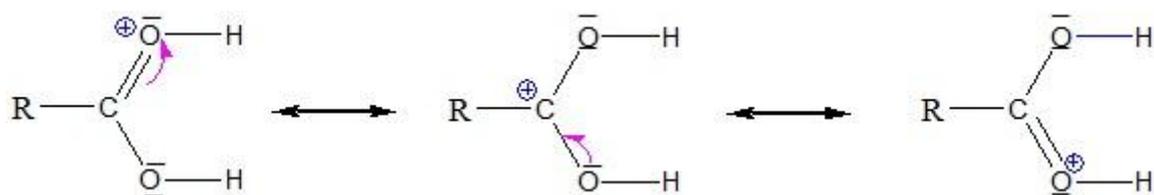


Schéma I.3: Formule mésomère d'acide carboxylique protoné.

2. La protonation du groupe hydroxyle.

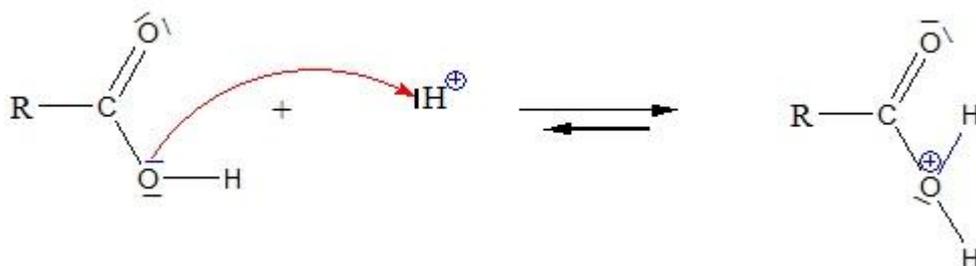


Schéma I.4: Protonation du groupe hydroxyle.

Non seulement l'ion formé ne stabilise pas sa forme mésoscopique, mais cet état ne permet pas à la réaction de se poursuivre. Parce que cette réaction est équilibrée, donc les formes possibles de protonation au niveau hydroxyle sont consommées comme forme une autre forme protonée, qui sera consommée par les étapes suivantes :

- **La première étape :**

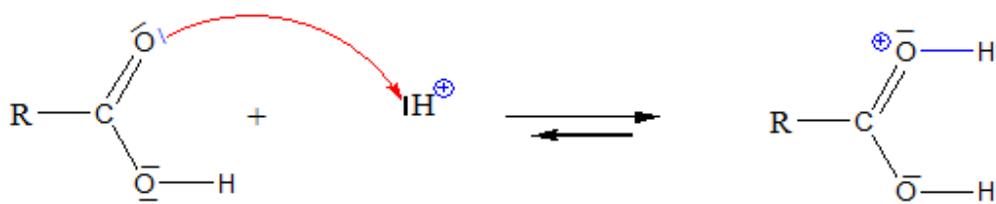


Schéma I.5: Protonation du groupe carbonyle.

- **La deuxième étape :**

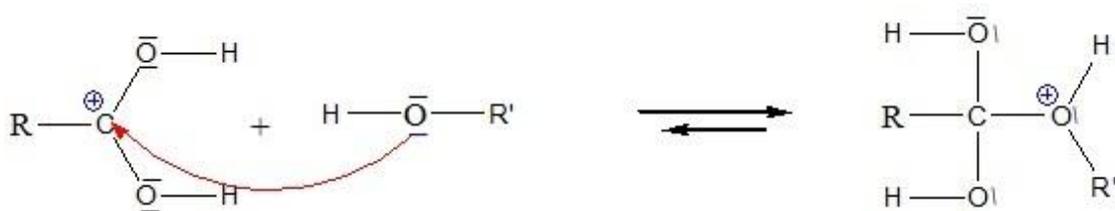


Schéma I.6: L'attaque nucléophile de l'alcool sur l'acide protoné.

- **La troisième étape :**

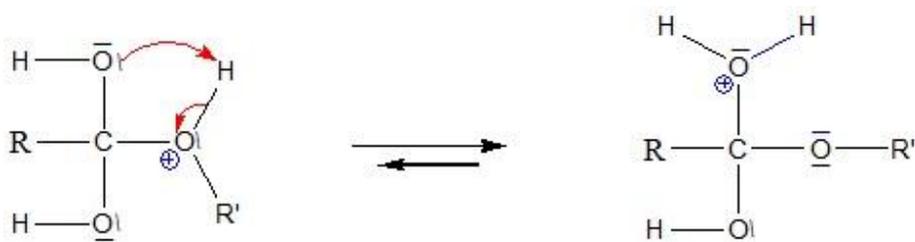


Schéma I.7: Transfert du proton (H^+) issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles.

- **La quatrième étape :**

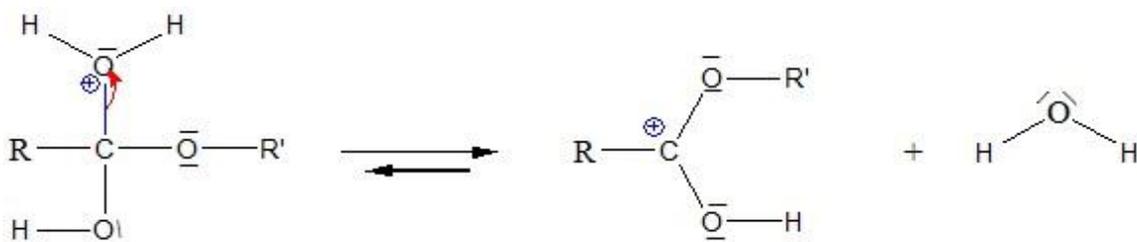


Schéma I.8: Formation d'une molécule d'eau.

- La dernière étape :

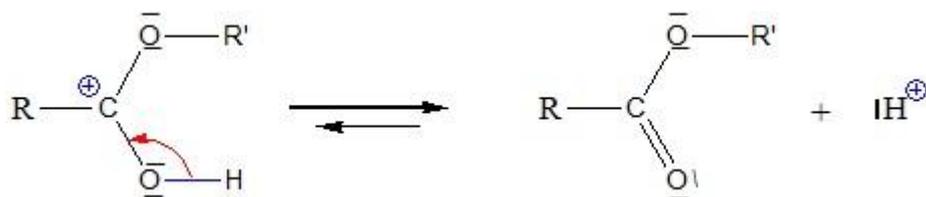


Schéma I.9: Déprotonation vers un ester.

II.1.3. Rendement de la réaction d'estérification :

Le rendement ne dépend pas beaucoup du type d'acide carboxylique utilisé. Il dépend de la classe de l'alcool utilisé, pour les réactifs introduits en quantités équimolaires le rendement est de 67% avec un alcool primaire (éthanol par exemple), de 60 % avec un alcool secondaire (exemple le méthanol) et de 5% si l'alcool est tertiaire (exemple le 2-méthylpropan-2-ol). Parmi les différentes méthodes pour élever le rendement c'est l'augmentation de la quantité d'un des réactifs (généralement le moins cher), ce qui change le taux de progrès final, donc le rendement [20].

II.1.4. Cinétique de la réaction :

La réaction non catalysée est assez lente (plusieurs mois sont nécessaires pour atteindre l'efficacité maximale). La vitesse évolue aussi selon la classe des alcools : elle décroît quand on passe d'un alcool primaire à un alcool secondaire, puis à un alcool tertiaire. Quoiqu'il en soit, on cherche toujours des moyens d'accélérer la réaction :

Augmentation de la température, s'il n'a pas d'influence sur la performance, il améliore considérablement la cinétique.

Utilisation d'un catalyseur, il est utilisé pour augmenter le caractère électrophile du groupe carboxyle [21].

II.1. Estérification d'acide furoïque :

Les esters de l'acide furoïque sont employés en tant qu'agents aromatiques et parfums, et en tant qu'intermédiaires dans l'industrie pharmaceutique. La réaction de conception c'était l'estérification de Fischer de l'acide 2-furoïque et du n-butanol. Le ZrTPA30PEGT100 est un solide méso-poreux hautement résistant et un certain nombre de sites acides, était le meilleur catalyseur pour l'étude de l'estérification. Il a été démontré que le catalyseur est actif, stable et réutilisable pour la réaction d'estérification non seulement du n-butanol, mais également d'une grande variété d'alcools.

La structure de l'alcool est un facteur clé pour convertir à l'estérification. L'ordre décroissant de réactivité à l'estérification avec l'acide 2-furoïque en utilisant des matériaux composites tungstophosphorique/zircone était le suivant : alcools primaires, alcools secondaires, alcool tertiaire. Ils sont très dépendants d'un effet stérique de la structure de l'alcool [22] (Schéma10).



Schéma I.10 : Modèle de la réaction d'estérification entre l'acide 2-furoïque et le n-butanol

Le mécanisme de la réaction d'estérification de l'acide 2-furoïque avec des alcools pourrait être décrit comme une estérification générale de Fischer et consiste en plusieurs stades [23]:

1-Adsorption de l'acide furoïque sur la surface du catalyseur, formant un intermédiaire d'acide 2-furoïque protoné, et augmente l'électrophilie de carbone du carbonyle.

2- Le carbone du carbonyle est attaqué par l'atome d'oxygène nucléophile de l'alcool conduisant à la formation d'un ion oxonium.

3-A le transfert de proton dans l'ion oxonium donne un nouvel ion oxonium.

4-La perte d'eau du dernier ion oxonium.

5-Déprotonation conduit à l'ester, étant régénéré le site acide sur la surface du catalyseur.

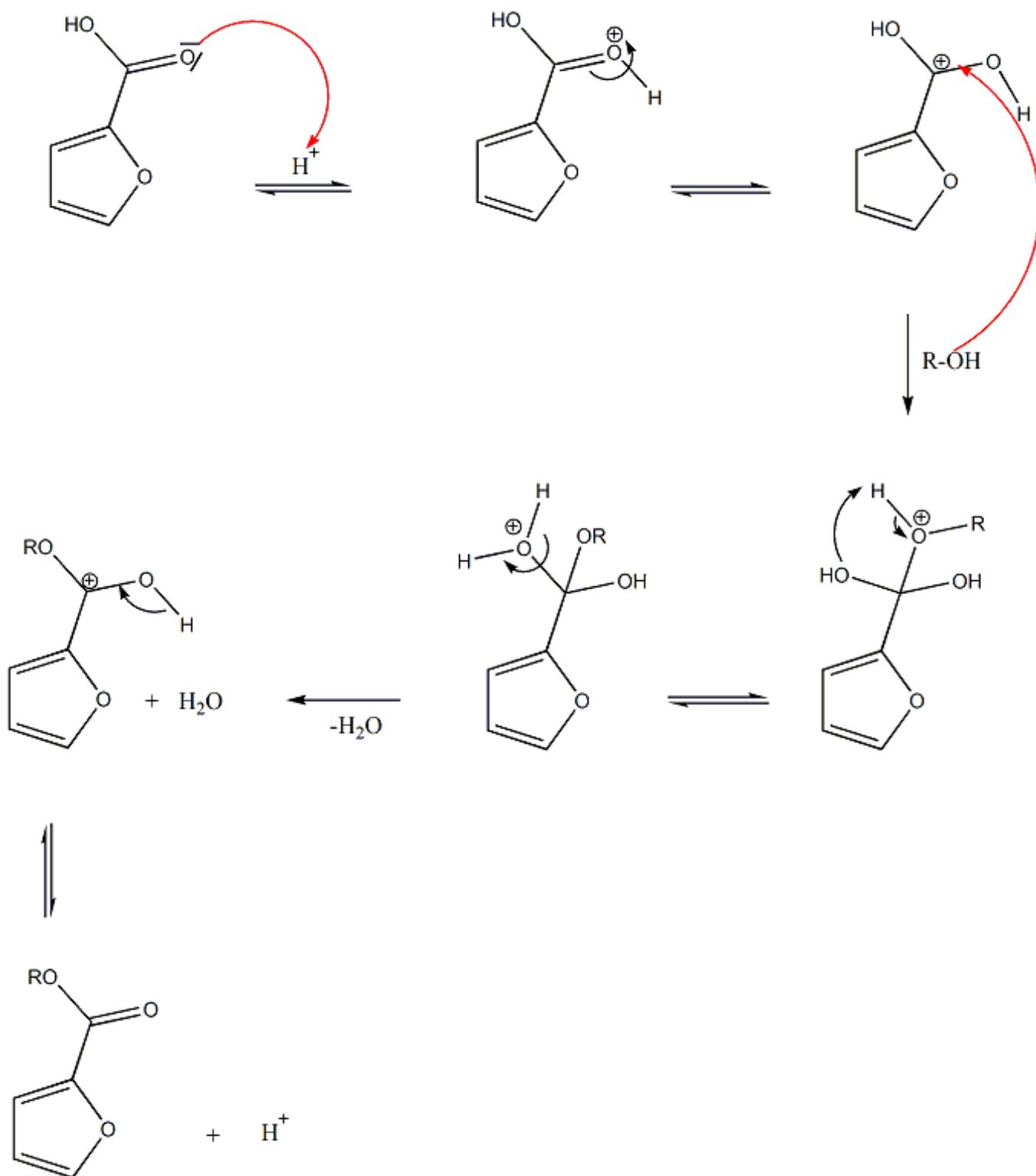


Schéma I.11 : Le mécanisme d'estérification de l'acide 2-furoïque avec l'alcool.

II.2.Estérification d’acide succinique :

L'acide succinique (acide 1,4-butanedioïque, ou SA) est un produit chimique fréquemment cité comme matière première prometteuse pour les bio-raffineries [24]. Cet acide di-carboxylique est un intermédiaire du cycle de l'acide tricarboxylique (TCA) qui pourrait placer l'anhydride maléique produit à partir de l'huile comme substance chimique de base. Il peut être utilisé pour la production d'une large gamme de dérivés, en particulier ses produits réduits [25]. Ce type des acides ayant des applications très variées dans les industries chimique, pharmaceutique, alimentaire et cosmétique [26,27].

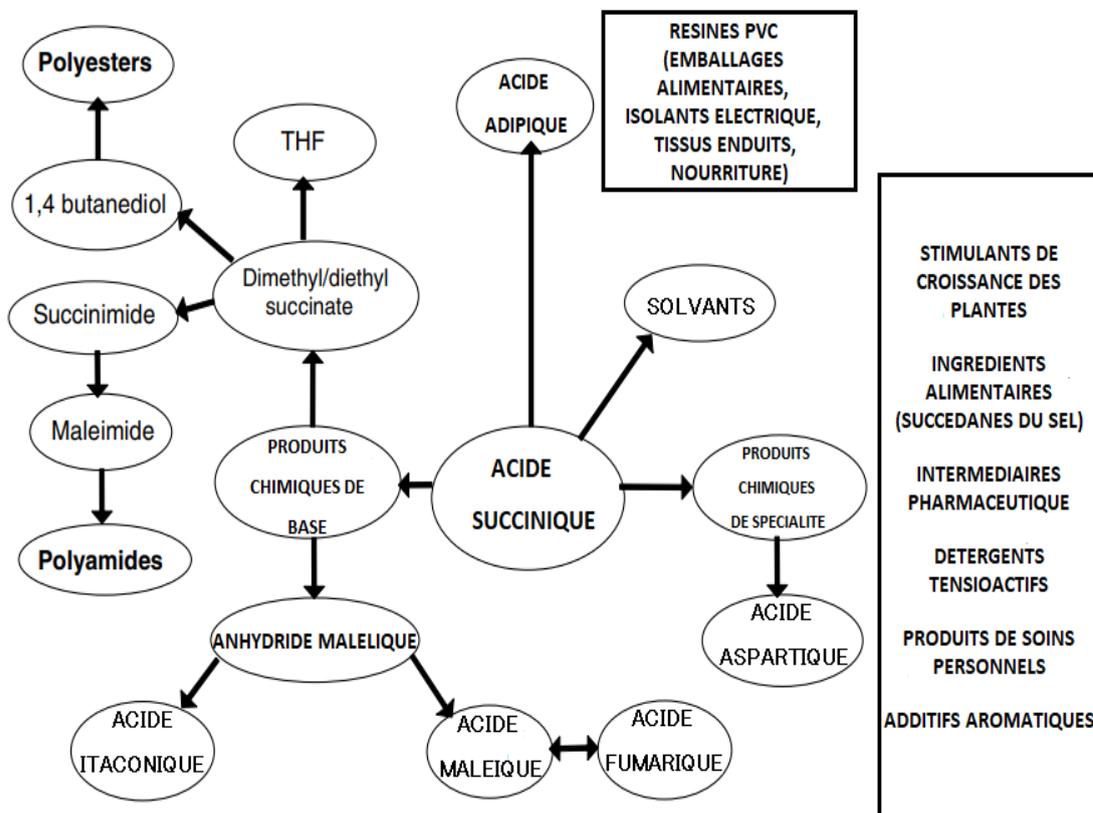


Figure I.7 : Plan directeur pour le développement de produits à base d’acide succinique : des produits chimiques de spécialité aux produits chimiques de base [28].

L'estérification de l'acide succinique est une réaction auto catalytique et par conséquent la réaction progresse par elle-même sans avoir besoin d'aucun catalyseur. Néanmoins, cette réaction est extrêmement lente.

Un procédé conventionnel de production de DES comporte un réacteur discontinu ou continu avec de l'acide sulfurique comme catalyseur homogène. Parce que l'étendue de la réaction est thermodynamiquement limitée ; l'élimination des produits intermédiaires et des réactions multi-étapes sont nécessaires pour atteindre la conversion complète SA. Bon nombre des difficultés liées à l'utilisation de catalyseurs homogènes peuvent provenir de l'utilisation de catalyseurs hétérogènes tels que les résines échangeuses d'ions ou les argiles soutenues. Ce dernier type de catalyseur permet une séparation mécanique facile du produit de la réaction par décantation ou filtration, réduit ou élimine les problèmes de corrosion et facilite le fonctionnement continu du processus [29].

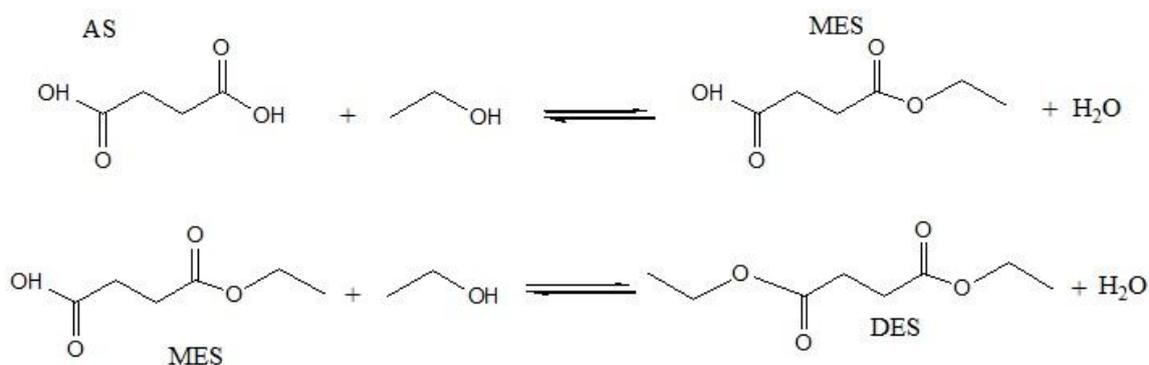


Schéma I.12 : Estérification d'acide succinique avec un alcool.

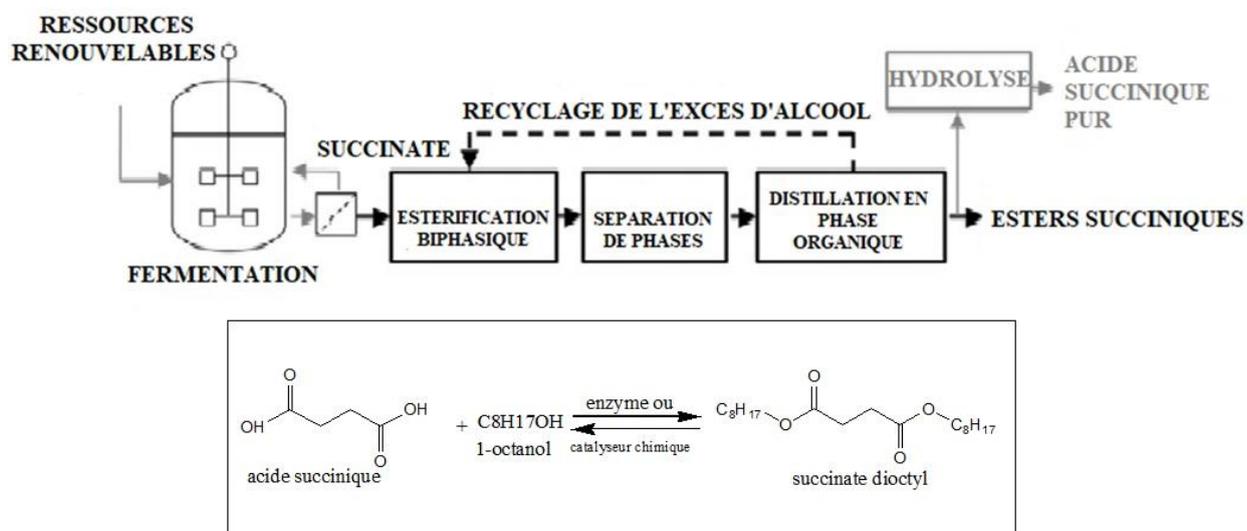


Schéma I.13 : Procédé d'estérification de l'acide succinique à partir d'un bouillon de fermentation sans purification préalable [30].

III. Estérification des acides «FUROIQUE et SUCCINIQUE » par les catalyseurs hétérogènes :

III. 1. Estérification d'acide furoïque par les catalyseurs hétérogènes :

Il est fortement souhaitable de préparer les esters de furoate de l'acide 2-furoïque au moyen d'un catalyseur hétérogène à l'état anhydre. Les méthodes classiques de la synthèse des esters de 2-furoate comprennent la réaction d'estérification de Fischer condensant les alcools correspondants avec l'acide 2-furoïque à l'aide de catalyseur acide comme l'acide sulfurique [31,32], le toluène-4-acide sulfonique [33], le chlorure de thionyle [34], le chloro-triméthylsilane [35], le carbonate de potassium [36], l'acide chloridique [37], et l'acide perchlorique immobilisée sur gel de silice [38].

L'introduction d'un hétéro polyacide (HPA) dans la matrice de zirconium donne de bonnes propriétés au catalyseur. Les HPA présentent plusieurs avantages, vu leur flexibilité pour modifier la résistance de l'acide, une facilité de manipulation, non toxique et compatible avec l'environnement [39].

III. 2. Estérification d'acide succinique par les catalyseurs hétérogènes :

Estérification de l'acide succinique avec du phénol non actif à l'aide de catalyseurs hétérogènes. Le produit ciblé a été synthétisé avec succès en présence de H^+ -zéolite β comme catalyseur acide. Le rapport Si/Al favorise l'augmentation du rendement et réduire le temps de réaction. Le rendement de succinate diphenylique est de 96 %, a été obtenu sur la zéolite β (Si/Al = 150) dans le toluène après 24 h [40].

Les caractéristiques remarquables de ce système hétérogène sont la réutilisation du catalyseur et la capacité d'accélérer efficacement l'estérification de plusieurs acides dicarboxyliques tels que l'acide glutarique, l'acide adipique, et de l'acide malonique avec du phénol pour produire du diphenyle glutarate, adipate de diphenyle et malonate de diphenyle avec un bon rendement.

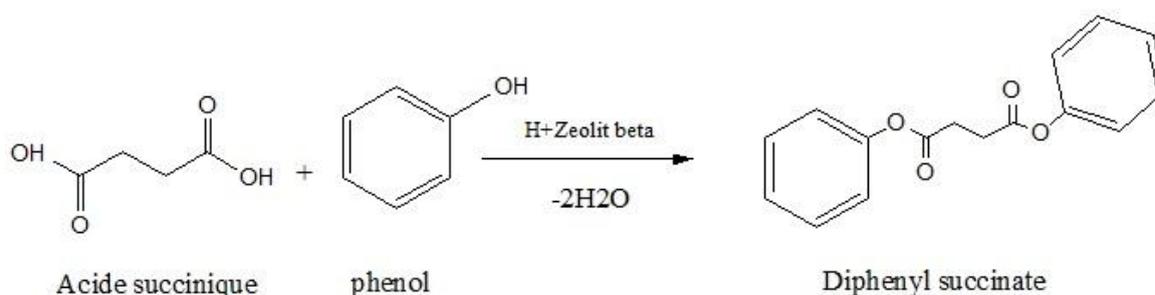


Schéma I.14 : Synthèse du succinate de diphenyle à partir de l'acide succinique et du phénol sur H^+ -zéolite β .

Dans une autre étude, nous avons mis au point un procédé très efficace et écologique pour l'estérification du SA en DMS (écrire aussi leur nom complet) par rapport au ZnO dans le méthanol [41]. Parmi les différents paramètres étudiés, les conditions optimales de cette transformation. la valeur maximale de DMS est de 100 %, a été obtenues avec 0,2 mmol SA avec 6 mg ZnO et 1,2 mL de méthanol à 140 °C pendant 10 h.

Les résultats ont montré que les espèces de Zn dissoutes jouaient un rôle important dans la conversion de AS en DMS. En outre, les espèces de Zn dissoutes pourraient se transformer en ZnO pendant la réaction qui pourrait être réutilisée au moins quatre fois sans perte d'activité pour la transformation. La présente étude offre une voie prometteuse et verte pour la formation de DMS par l'estérification de SA dans le méthanol.

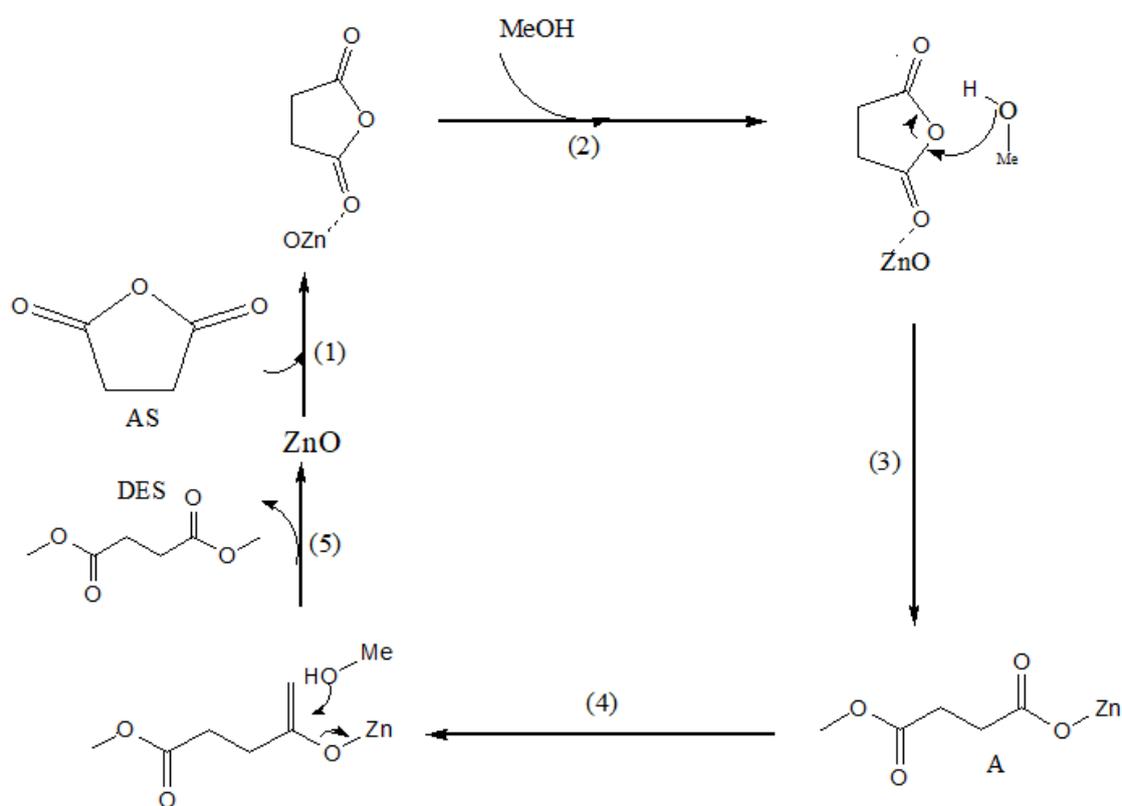


Schéma I.15 : Voie plausible pour la formation de DMS.

L'oxydation du 1,4-butanediol a été étudiée en présence de nanoparticules d'or de palladium. Les produits de ces réactions sont des intermédiaires chimiques précieux par exemple, ils peuvent offrir une voie viable pour la production durable de polymères. S'il y avait de l'or et du palladium, un effet synergique significatif sur la formation sélective du succinate de diméthyle a été observé.

Le support a joué un rôle important dans la réaction, avec l'hydroxyde de magnésium conduisant au rendement le plus élevé de succinate de diméthyle. D'après la caractérisation structurale des catalyseurs frais et utilisés, il a été déterminé que les petits nano alliages or-palladium soutenus par un support de base $Mg(OH)_2$ fournissaient les meilleurs catalyseurs pour cette réaction [42].

Tableau I.1 : Effet du support du catalyseur sur l'estérification oxydative 1,4-butanediol par nanoparticules Au qui ont été préparées en utilisant la méthode de solimmobilisation.

Catalyseurs	t [h]	T [°C]	Conversion [%]	Sélectivité [%]		
				GBL	MHB	DMS
1%Au/C	24	40	17.6	93.1	5.3	1.6
1%Au/C	48	40	29.3	95.2	3.0	1.8
1%Au/CeO ₂	24	40	35.9	93.6	4.4	2.0
1%Au/CeO ₂	48	40	42.4	93.7	4.2	2.1
1%Au/ TiO ₂	24	40	15.8	97.3	1.6	1.1
1%Au/ TiO ₂	48	40	21.5	96.6	2.0	1.3
1%Au/ TiO ₂	24	60	28.0	92.8	5.8	1.5
1%Au/TiO ₂	48	60	41.7	90.5	7.4	2.1
<i>[a] Substrat/métal =500 :1, substrat/NaOMe=5 :1, 100°C, P(O₂)=3 bar, 24h</i>						

Le pentoxyde de phosphore a souvent été employé dans une variété des réactions organiques, mais dans notre réaction ; un seul exemple a été rapporté. Cet oxyde acide solide, possédant une capacité de déshydratation extraordinaire, il est constitué un matériau de choix unique pour la présente enquête. Ainsi, plusieurs acides carboxyliques aliphatiques primaires ont été convertis en esters éthyliques correspondants avec des rendements variables.

Une caractéristique frappante de cette méthode était que les acides aromatiques pouvaient être récupérés inchangés. Aussi le processus était lent; il y avait suffisamment d'indications, grâce à l'arrêt de la réaction catalysée par l'acide, qu'elle s'est produite en partie (20-25 %) sur la colonne et en partie (40-50%) pendant le retrait de l'excès d'alcool du bain de vapeur [43].

Dans une autre étude [44], ils ont montré que le dioxyde de titane supporté par le phosphate naturel (TiO₂/NP) est un catalyseur qui avait une bonne capacité à estérifier les acides tel que l'acide oléique avec un rendement très élevés, le catalyseur a montré une bonne stabilité sous une température de réaction élevée.

VI. Conclusion :

Nous avons présenté une étude bibliographique sur la réaction d'estérification, ainsi les catalyseurs hétérogènes.

Dans cette étude bibliographique, on a constaté que :

- plusieurs catalyseurs hétérogènes ont été utilisés dans l'estérification des acides.
- Différents alcools ont été utilisé pour l'estérification d'acide furoïque et succinique
- L'utilisation des catalyseurs métalliques est limitée dans la réaction sauf les catalyseurs à base d'or qui ont montré une bonne activité
- Les catalyseurs à base de fer n'ont pas été reportés
- Les catalyseurs métal-phosphate n'ont jamais utilisé dans l'estérification des acides

Référence:

- [1] A. Robertson, *Platinum Metals Review* 1975, 19, 64-69.
- [2] W. Gemoll in *Griechisch-deutsches Schul- und Handwörterbuch*. 9. Aufl. München-Wien, G, Vol. Freitag Verlag, 1965.
- [3] L. Schuffenecker, G. Scacchi and B. Proust, *Thermodynamique et cinétique chimiques*, Lavoisier, 1991, p.
- [4] S. Yadav, N. Anand, D. Kumar and S. Kamsonlian in *Catalytic Cracking of Jatropa curcas Non-Edible Oil to Hydrocarbons of Gasoline Fraction: Optimization Studies through the Box-Behenken Method*, CRC Press, pp. 143-160.
- [5] C. Philippe in *Microréacteur catalytique pour le traitement d'effluents gazeux pollués par des Composés Organiques Volatils*, Vol. 2012.
- [6] G. Djéga-Mariadassou, *L'Actualité chimique (Paris. 1973)* 2002, 76-79.
- [7] P. Hensenne in " *Développement d'une réaction chimique pour un nanolaboratoire*, Vol. UCL-Université Catholique de Louvain, 2011.
- [8] E. Universalis in *Encyclopaedia universalis*, Vol. *Encyclopaedia universalis*, 2002.
- [9] S. A. Kaoutar, *Etude synergétique d'un photocatalyseur dans un procédé de dégradation*, Vol. Université de Mostaganem, 2022.
- [10] M. Boudart, *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique* 1987, 73, 303-308.
- [11] F. Calle-Vallejo, D. Loffreda, M. T. Koper and P. Sautet, *Nature chemistry* 2015, 7, 403-410.
- [12] G. Martin, *Revue de Physique Appliquée* 1981, 16, 181-191.
- [13] A. Crisbasan in *Etude de croissances de nanostructures de TiO₂ en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO₂*, Vol. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017.
- [14] M. Boudart, *Journal of molecular catalysis* 1985, 30, 27-38.
- [15] Y. Riadi in *Catalyse en synthèse organique: valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse pallado-catalysée de nouveaux dérivés pyridopyrimidiniques*, Vol. Orléans, 2013.
- [16] V. Pandarus, R. Ciriminna, G. Gingras, F. Béland, S. Kaliaguine and M. Pagliaro, *Green Chemistry* 2019, 21, 129-140.
- [17] P. Gallezot, *l'actualité chimique* 2011, 37.
- [18] J. Page, J. Cosyns and P. Courty, *Editions Technip Paris* 1978.

- [19] I. Bibi, A. Mériche and F. E. Belferdi in *La catalyse en synthèse organique: Valorisation d'une montmorillonite échangée dans la condensation aldolique*, Vol. Université de Jijel, 2020.
- [20] M. RAHIM in *Etude de la réaction d'estérification*, Vol. 2011.
- [21] E. E. Reid, *Industrial & Engineering Chemistry* 1954, 46, 1801-1808.
- [22] M. Aslam, G. P. Torrence and E. G. Zey, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 2000.
- [23] R. Lamartine, *Estérification*, Ed. Techniques Ingénieur, 1998, p.
- [24] A. Escobar, Á. Sathicq, L. Pizzio, M. Blanco and G. Romanelli, *Process Safety and Environmental Protection* 2015, 98, 176-186.
- [25] S. D. Le, S. Nishimura and K. Ebitani, *Catalysis Communications* 2019, 122, 20-23.
- [26] C. Delhomme, D. Weuster-Botz and F. E. Kühn, *Green Chemistry* 2009, 11, 13-26.
- [27] A. Cukalovic and C. V. Stevens, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2008, 2, 505-529.
- [28] M. Bolgar, J. Hubball, J. Groeger and S. Meronek, *Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives*, CRC Press, 2015, p.
- [29] J. H. Clark, V. Budarin, T. Dugmore, R. Luque, D. J. Macquarrie and V. Strelko, *Catalysis Communications* 2008, 9, 1709-1714.
- [30] A. K. Kolah, N. S. Asthana, D. T. Vu, C. T. Lira and D. J. Miller, *Industrial & engineering chemistry research* 2008, 47, 5313-5317.
- [31] H. Klostergaard, *The Journal of Organic Chemistry* 1958, 23, 108-110.
- [32] S. Ke, F. Liu, N. Wang, Q. Yang and X. Qian, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 2009, 19, 332-335.
- [33] P. Polucci, P. Magnaghi, M. Angiolini, D. Asa, N. Avanzi, A. Badari, J. Bertrand, E. Casale, S. Cauteruccio and A. Cirila, *Journal of medicinal chemistry* 2013, 56, 437-450.
- [34] B. X. Du, Y. L. Li, X. S. Wang and D. Q. Shi, *Journal of Heterocyclic Chemistry* 2013, 50, 534-538.
- [35] S. M. Monaghan, *Synthetic Studies In The Piperazine-2,5-Dione Area*, 1987.
- [36] J.-E. Won, H.-K. Kim, J.-J. Kim, H.-S. Yim, M.-J. Kim, S.-B. Kang, H.-A. Chung, S.-G. Lee and Y.-J. Yoon, *Tetrahedron* 2007, 63, 12720-12730.
- [37] J. Zanetti and C. Beckmann, *Journal of the American Chemical Society* 1926, 48, 1067-1069.

- [38] A. K. Chakraborti, B. Singh, S. V. Chankeshwara and A. R. Patel, *The Journal of Organic Chemistry* 2009, 74, 5967-5974.
- [39] I. V. Kozhevnikov, *Chemical Reviews* 1998, 98, 171-198.
- [40] F. L. Aguzín, M. L. Martínez, A. R. Beltramone, C. L. Padró and N. B. Okulik, *Chemical Engineering & Technology* 2021, 44, 1185-1194.
- [41] X. Wan, D. Ren, Y. Liu, J. Fu, Z. Song, F. Jin and Z. Huo, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2018, 6, 2969-2975.
- [42] G. L. Brett, P. J. Miedziak, Q. He, D. W. Knight, J. K. Edwards, S. H. Taylor, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, *ChemSusChem* 2013, 6, 1952-1958.
- [43] A. Banerjee, S. Sengupta, M. M. Adak and G. C. Banerjee, *The Journal of Organic Chemistry* 1983, 48, 3106-3108.
- [44] Y. Essamlali, M. Larzek, B. Essaid and M. Zahouily, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017, 56, 5821-5832.

Chapitre II : Partie

Expérimentale

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter la synthèse des esters à partir d'un acide sans et avec catalyseur. Ainsi nous aborderons par la suite les méthodes de caractérisations.

II. Les produits, matériels et appareillages utilisés :**II.1. Matériels et appareillages :**

Nous avons utilisé différents matériaux et appareils pendant notre travail, qui sont récapitulés dans le tableau (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Les matériels et les appareillages utilisés

Matériels	Appareillages
Bécher	Balance analytique
Erlenmeyer	Agitateur magnétique
Eprouvette graduée	Etuve
Pipette graduée et pasteur	Montage à reflux
Boite de pétrie, verre à montre	Plaque chauffante
Bain de sable	Thermomètre
Micro filtre	
Spatule, barreaux magnétiques	
Les tubes à essais	
Ballon rodé	
La glace	

II.2. Les propriétés des produits :

Différents produits organiques et solvants ont été utilisés dans la synthèse des esters, ils sont regroupés dans les tableaux et ci-dessous:

Tableau II.2 : Les produits utilisés pour la préparation des ester

Produits	Formule	M (g/mol)	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	d (g/cm ³)
Acide furoïque	C ₅ H ₄ O ₃	112,08	129°C à 133°C	230°C à 232°C	0.55
Acide succinique	C ₄ H ₆ O ₄	118.09	185	235	1.56
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46.06	-114	79	0.789
Phosphate de fer	FePO ₄	150.82	–	–	2.87
Phosphate de fer supporté par zircon	FePO ₄ /ZrO ₂	–	–	–	–

Tableau II.3: Les solvants utilisés

Solvants	formule	M (g/mol)	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	d (g/cm ³)
L'eau	H ₂ O	18	0	100	1
Acétone	C ₃ H ₆ O	58.08	-95	56	0.78

III. La synthèse des esters :

III.1.Synthèse d'ester succinate :

On a préparé la solution de l'acide succinique a 100 ppm et 200 ppm. L'analyse UV-visible nous a donné une longueur d'onde égale à 280 nm.

$$1\text{ppm} : 1\text{mg} / 1\text{L} = 1\text{mg} / 1000\text{ml}$$

$$100\text{ppm} : 100\text{mg} \longrightarrow 1000\text{ml}$$

$$10\text{g} \longrightarrow 100\text{ml}$$

$m_{\text{acide succinique}} = 0,01 \text{ g}$ dans 100 ml d'éthanol

➤ Mode opératoire

Dans un Ballon monocol de 25 ml sous agitation, on « one-pot », on introduit 2 mmol d'acide succinique (0,23 g) ; 5 ml ethanol à une température de 80 °C pendant 6h.



Figure II.1 : Le montage à reflux d'acide succinique et l'éthanol.

❖ La réaction d'estérification de l'acide succinique donne deux produits, elle a été réalisée en absence de catalyseur (Figure 10,11).

Après 6h, le produit de la réaction a été analysé par la HPLC .



Schéma II.1 : Reaction d'estérification de l'acide succinique avec l'éthanol.

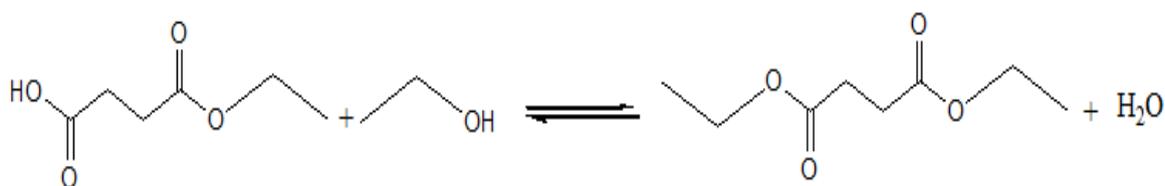


Schéma II.2 : Reaction d'estérification de MES avec l'éthanol.

❖ **En présence du catalyseur FePO₄ :**

Dans un Ballon monocol de 25 ml sous agitation, on a introduit 0,23 g d'acide succinique; 5 ml ethanol et on ajoutant le catalyseur 0.1g FePO₄ quand le milieu réactionnel atteint 80 °C. (Figure 12,13).

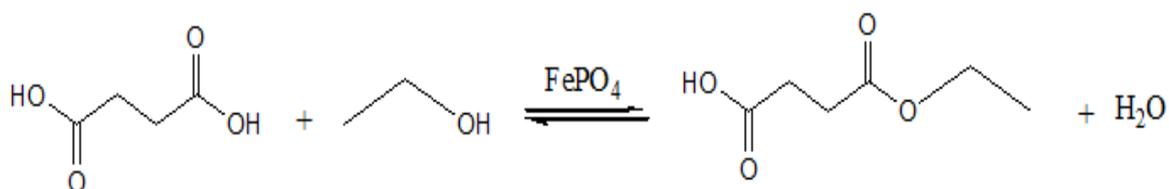


Schéma II.3 : Reaction d'estérification de l'acide succinique en présence de catalyseur FePO₄.

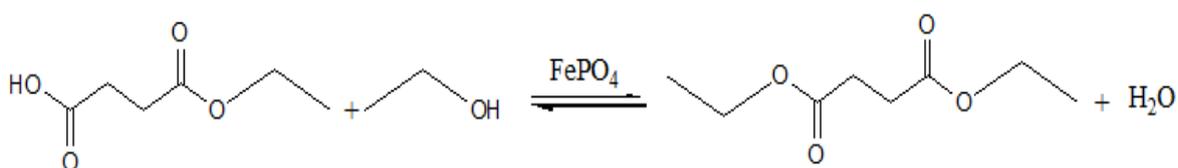


Schéma II.4 : Reaction d'estérification de MES en présence de catalyseur FePO₄.

❖ **En présence du catalyseur $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$:**

Nous faisons les mêmes étapes mentionnées précédemment, mais on a changé le catalyseur, après 4h, le produit de la réaction a été analysé par la HPLC (Figure 14,15)

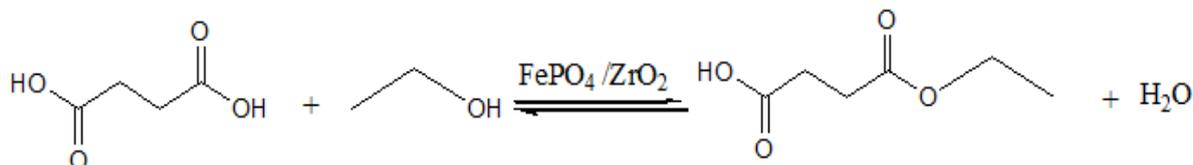


Schéma II.5 : Reaction d'esterification de l'acide succinique en presence de catalyseur $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$.

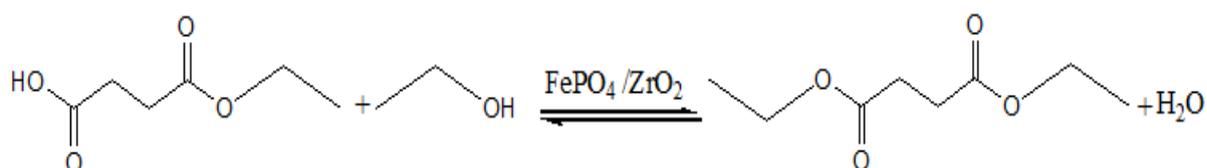


Schéma II.6 : Reaction d'esterification de l'acide MES en presence de catalyseur $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$.

III.2.Synthèse d'ester furoate :

Nous avons aussi réalisé la réaction d'estérification de l'acide furoïque passant par les mêmes étapes mentionnés au-dessus.

On a préparé la solution de l'acide furoïque et l'eau distillée à 100 ppm et 200 ppm et introduit dans UV-visible qui nous a donné la longueur d'onde de l'acide utilisée est de 240 nm.

1ppm :	1mg /1L	=	1mg /1000ml
--------	---------	---	-------------

100ppm : 100mg \longrightarrow 1000ml

10g \longrightarrow 100ml

m acide furoïque = 0,01 g dans 100ml d'éthanol

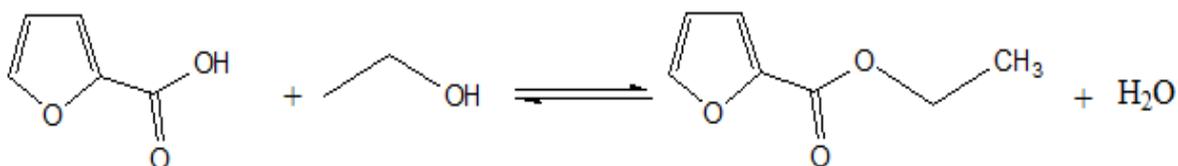


Schéma II.7 : Reaction d'esterification de l'acide furoïque avec l'éthanol.

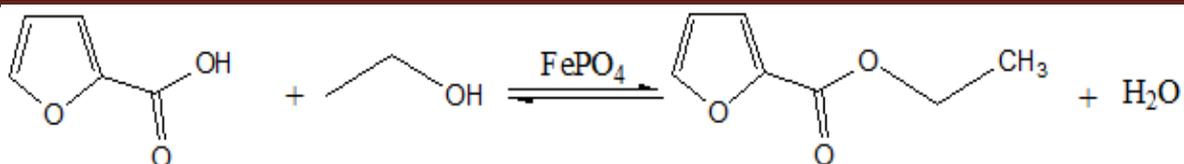


Schéma II.8 : Reaction d'esterification de l'acide furoïque en présence de catalyseur FePO_4 .

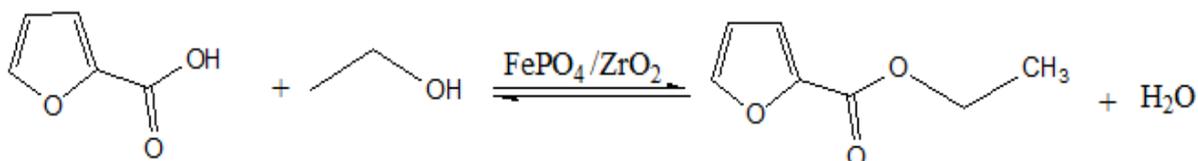
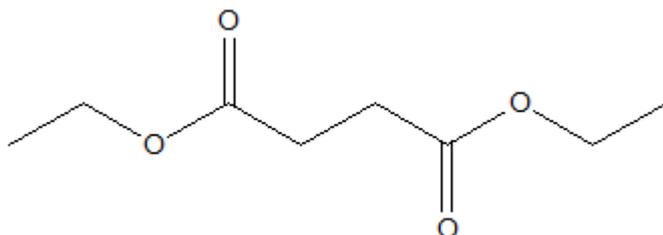


Schéma II.9 : Reaction d'esterification de l'acide furoïque en présence de catalyseur $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$.

IV. Caractéristiques des produits :

Produit : DIETHYL SUCCINATE

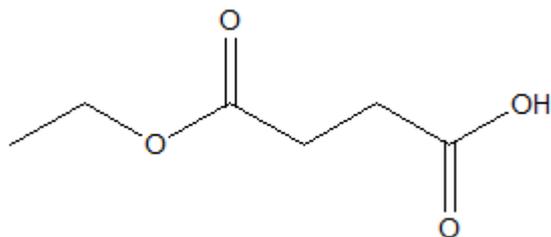
▪ **Formule brut :** $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$



- **Nom :** Diethyl butanedioate .
- **Masse molaire :** 174 ,196 g/mol .
- **Couleur :** Incolore
- **Etat physique :** Liquide .

Produit : MONOETHYL SUCCINATE

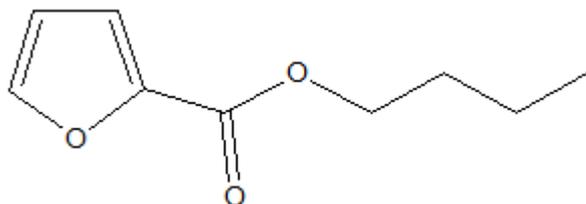
▪ **Formule brut :** $C_6H_{10}O_4$



- **Nom :** monoethyl butanedioate .
- **Masse molaire :** 146.14g/mol .
- **Couleur :** Incolore
- **Etat physique :** Liquide .

Produit : FUROATE

▪ **Formule brut :** $C_9H_{12}O_3$



- **Nom :** Butyl furan -2-carboxylate
- **Masse molaire :** 168 g/mol .
- **Couleur :**jaune clair.
- **Etat physique :** Liquide .

V. Les techniques de caractérisation :

Les méthodes de caractérisations utilisées dans cette étude sont :

- ❖ Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).
- ❖ UV-visible.
- ❖ La spectroscopie infrarouge (IR).

V.1.Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) :

On utilise la chromatographie pour séparer ou purifier un ou plusieurs composés d'un mélange permettant d'identifier et de quantifier ces substances. La chromatographie en phase liquide permet d'effectuer des analyses qui ne sont pas possible avec les techniques à couche mince ou en phase gazeuse [1].

- ❖ Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une HPLC de type younglin YL9100 au laboratoire de recherche LCSCO à Tlemcen.

V.1.1.Principe :

Les composés qui doivent être séparés (solutés) sont dissous dans un solvant. Ce mélange entre en phase mobile liquide (éluant). Selon la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec une phase stationnaire dans un tube appelé colonne de chromatographie. La phase mobile est pompée à travers le système de chromatographie sous haute pression. Le mélange à analyser est injecté et envoyé dans le système de chromatographie. Les composés en solution se répartissent alors selon leur affinité entre les phases mobile et stationnaire.

Les différents solutés sont caractérisés par des pics en sortie de colonne à l'aide de détecteurs appropriés. L'ensemble de pics enregistré est appelé un chromatogramme [3].

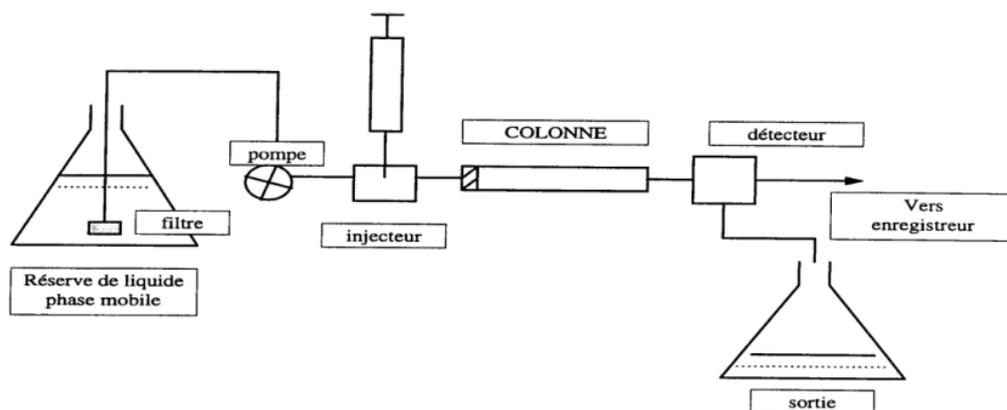


Figure II.2 : Le principe de fonctionnement d'un chromatographe HPLC [7].

V.1.2. Appareillage :



Figure II.3 : Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

V.2.UV-visible :

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [4]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [5], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{\max}) [6].

❖ Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une UV-Vis de type Cary 7000 UV-Vis-NIR au laboratoire de recherche LCSCO à Tlemcen.

V.2.1.Principe :

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier. Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [7].

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm – 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmente. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [8].

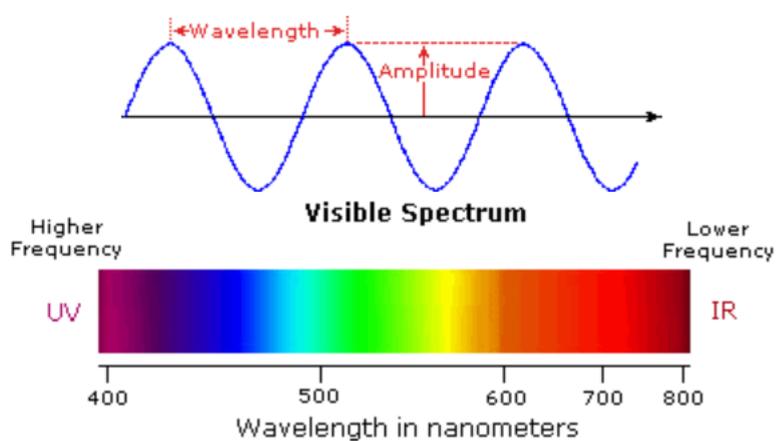


Figure II.4 : spectre visible.

V.2.2. Appareillage :



Figure II.5 : Un spectromètre UV/Visible.

V.3.La spectroscopie infrarouge (IR):

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise est enregistrée [9]. Les modes vibrationnels sont de deux types :

- L'élongation γ avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire δ avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.
- ❖ Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une IR de type Cary 600 series FTIR spectrometer au laboratoire de recherche LCSCO à Tlemcen.

V.3.1.Principe :

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels. Dans des conditions normales de température et de pression, les atomes constitutifs et les groupes fonctionnels sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'action du rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de l'énergie et vibrent selon différents types de mouvement (vibration d'allongement ou de déformation) [10].

Domaine infrarouge, dans lequel l'énergie vibratoire de liaison moléculaire a été trouvée, divisée en trois régions :

- Proche infrarouge : $\lambda=0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu=4000$ à 12500cm^{-1}).
- Moyen infrarouge : $\lambda=2,5$ à 25 mm (ou $\nu=400$ à 4000cm^{-1}).
- Lointain infrarouge : $\lambda=25$ à 1000 mm (ou $\nu=10$ à 400cm^{-1}).

V.3.2. Appareillage :



Figure II.6 : Spectroscopie IR-TF.

Référence :

- [1] A. B. BENKACHER Nora, 2021.
- [2] H. Engelhardt, K. Aitzetmüller, J. Asshauer, P. Brown, H. Colin, T. Crispin, J. Crombeen, T. Daldrup, H. Engelhardt and G. Guiochon, 1986, p.
- [3] L. Ben Saad, 2013.
- [4] L, Vol. Thèse en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'institut national ..., 2006.
- [5] N, Vol. Tizi Ouzou, 2012.
- [6] R. Meyer, C. Denier and G. Biasini, Bull. Un. Phys 1996, 784, 895-908.
- [7] A. Benaissa and C. Kacem, Doc. Génie des procédés. Université Mentouri Constantine 2011.
- [8] L. Boukemara, Université Mentouri de Constantine 2009.
- [9] A. Fina, H. Abbenhuis, D. Tabuani, A. Frache and G. Camino, Polymer Degradation and Stability 2006, 91, 1064-1070.
- [10] J.-L. Le Quéré and E. Sémon, Analysis Mag 1998, 26, M40-M44.

Chapitre III : Résultats

Et Discussions

I. Introduction:

Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

Ces résultats sont divisés sur deux parties :

- Les caractérisations d'acide succinique et l'acide furoïque et les catalyseurs FePO_4 et $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$ par Spectroscopie infrarouge.
- La deuxième partie de ce chapitre concerne les résultats obtenus lors les réactions d'estérifications d'acide succinique et l'acide furoïque.

II. Les résultats d'IR :

La caractérisation de catalyseur FePO_4 par infrarouge (Figure III.1) montre la présence d'une bande situé à 3050 et 3500 cm^{-1} représente la molécule d'eau adsorbé par le catalyseur, une autre bande situé à 1000 cm^{-1} caractéristique à la liaison P-O et deux autres bandes intense situé à 1500 et 1800 cm^{-1} caractéristique à la liaison Fe-P et P-O-P.

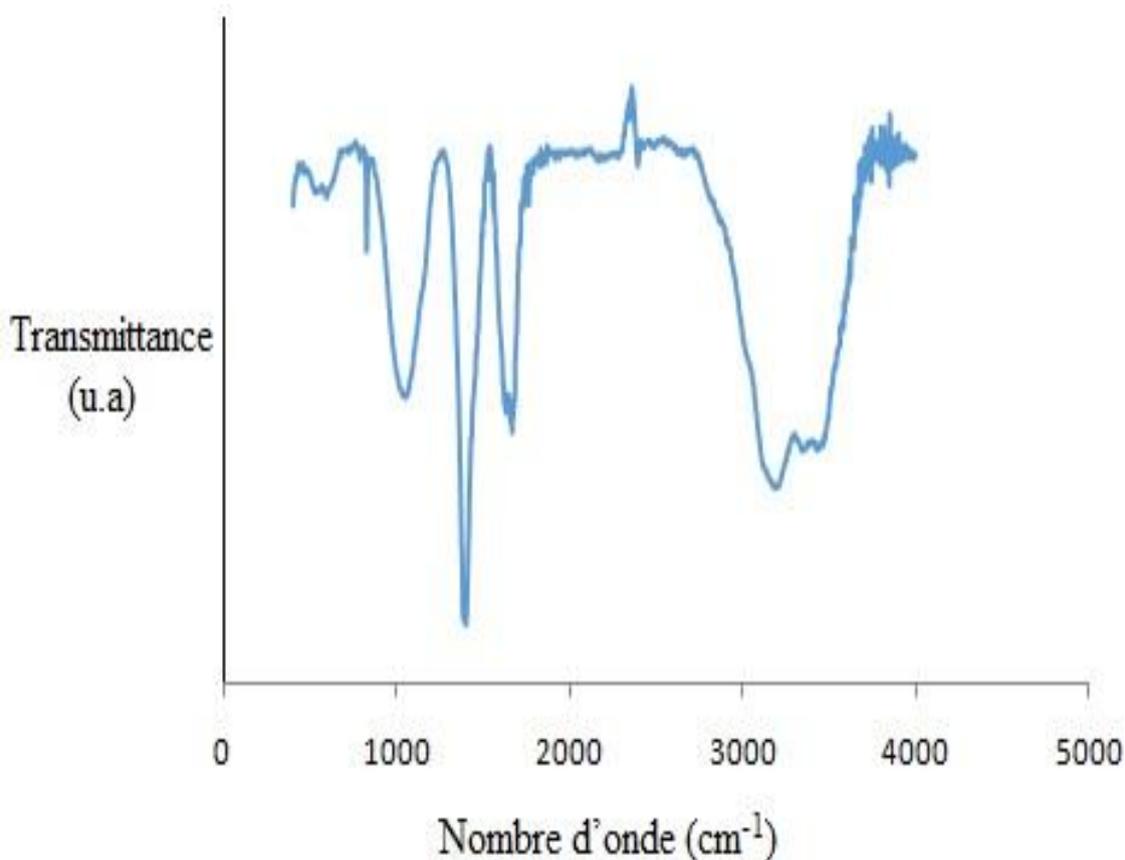


Figure III.1 : Spectre IR de FePO_4 .

La modification de FePO_4 par ZrO_2 montre que l'oxyde recouvre le spectre de FePO_4

(Figure III.2).

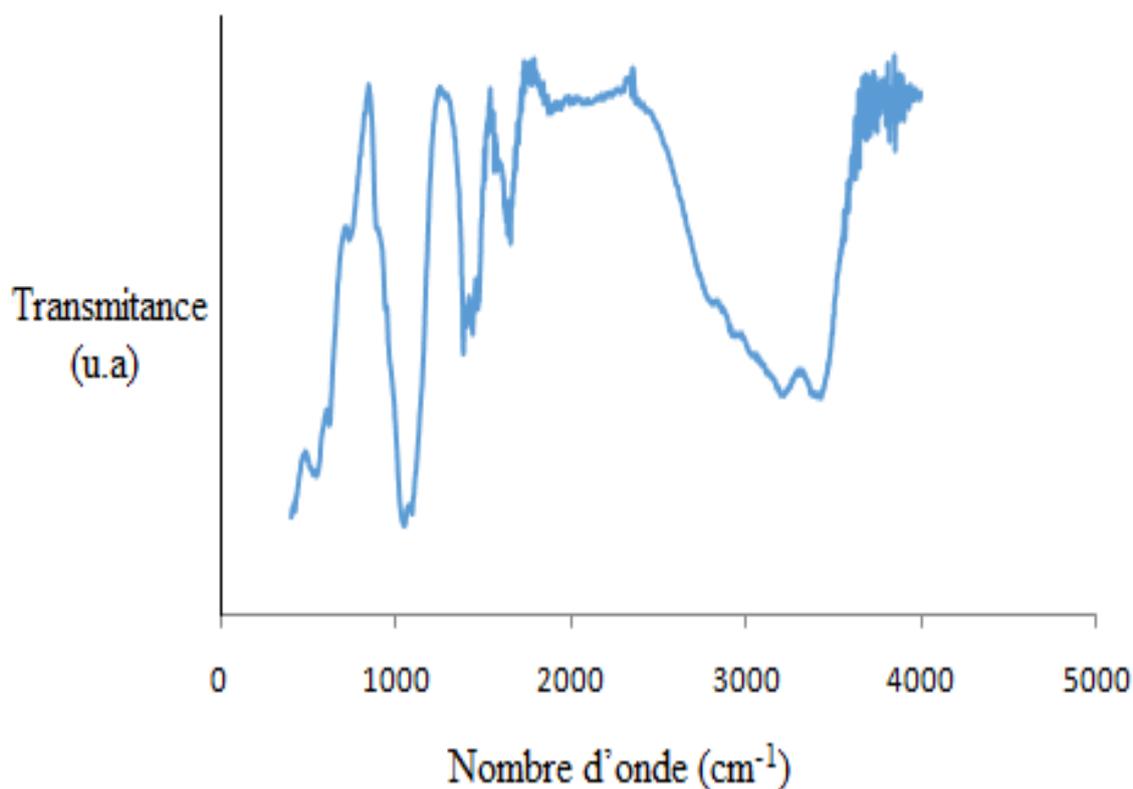


Figure III.2 : Spectre IR de $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$.

L'acide succinique et furoïque ont été caractérisés par Infrarouge (Figure III.3 et III.4), les résultats et les bandes caractéristiques sont résumés dans le (tableau III.1 et III.2) respectivement.

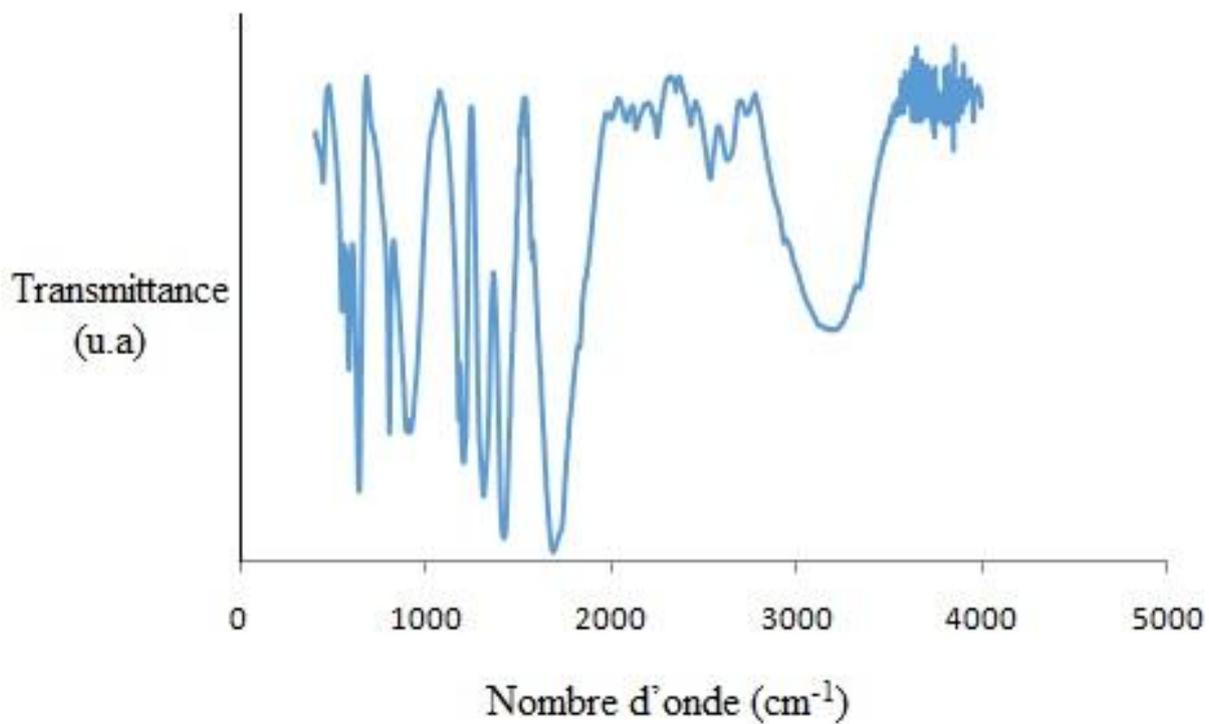


Figure III.3 : Spectre IR d'acide succinique.

Tableau III.1 : Les bandes IR caractéristiques d'acide succinique.

La liaison	La bande caractéristique (cm ⁻¹)
O-H	3177-3213
C=O	1694
C-O	1431
C-C	939-1209

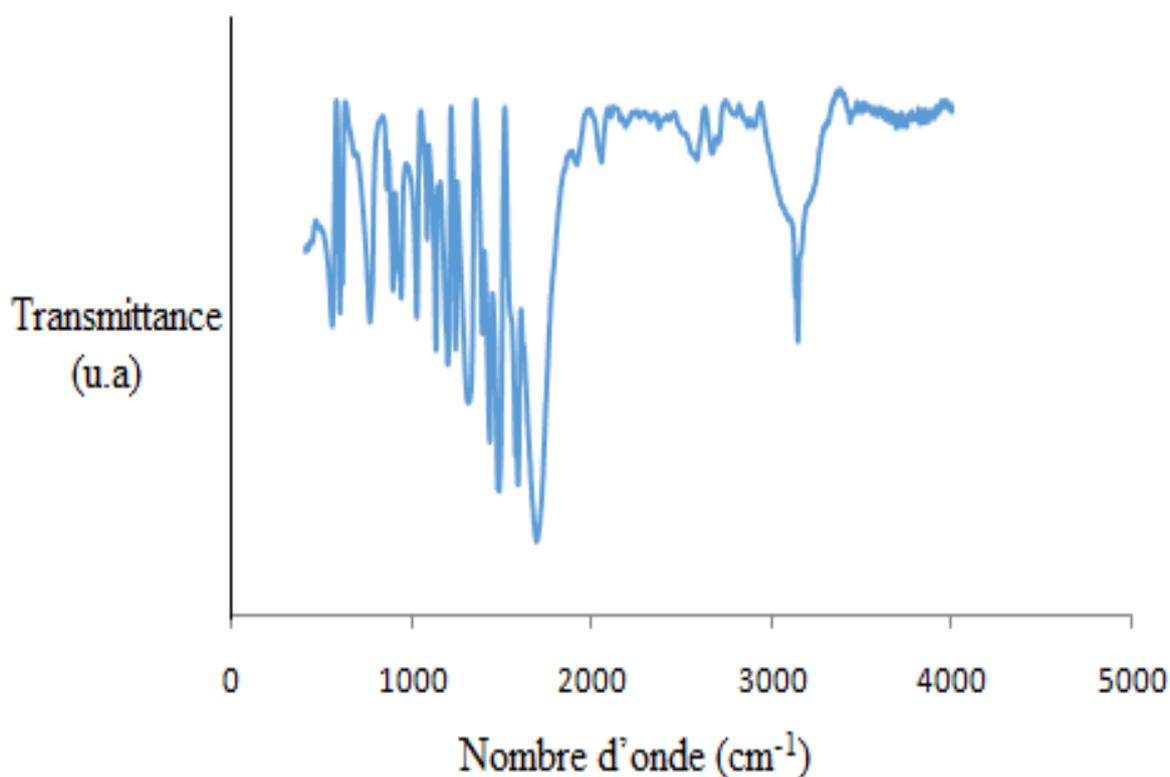


Figure III.4 : Spectre IR d'acide furoïque.

Tableau III.2 : Les bandes IR caractéristiques d'acide furoïque.

La liaison	La bande caractéristique (cm ⁻¹)
O-H	3156
C=O	1701
C-O	1304-1478
C=C (aromatique)	1577
C-C	917-1233

III. Les résultats d'HPLC :

III.1. Estérification d'acide succinique :

Le spectre de l'acide succinique dilue donne trois pics (Figure III.5).

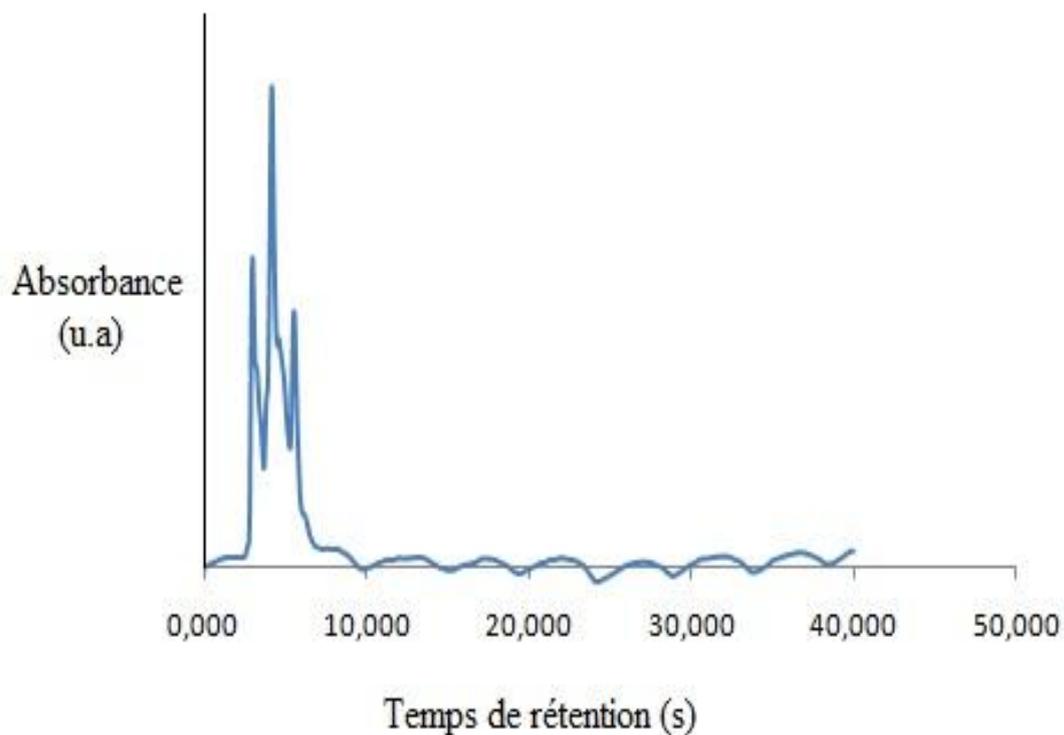


Figure III.5 : Spectre HPLC d'acide succinique 100ppm.

La réaction à blanc c'est à dire estérification sans catalyseurs donne deux pics à un temps de rétention égale à 4 et 6 secondes (Figure III.6).

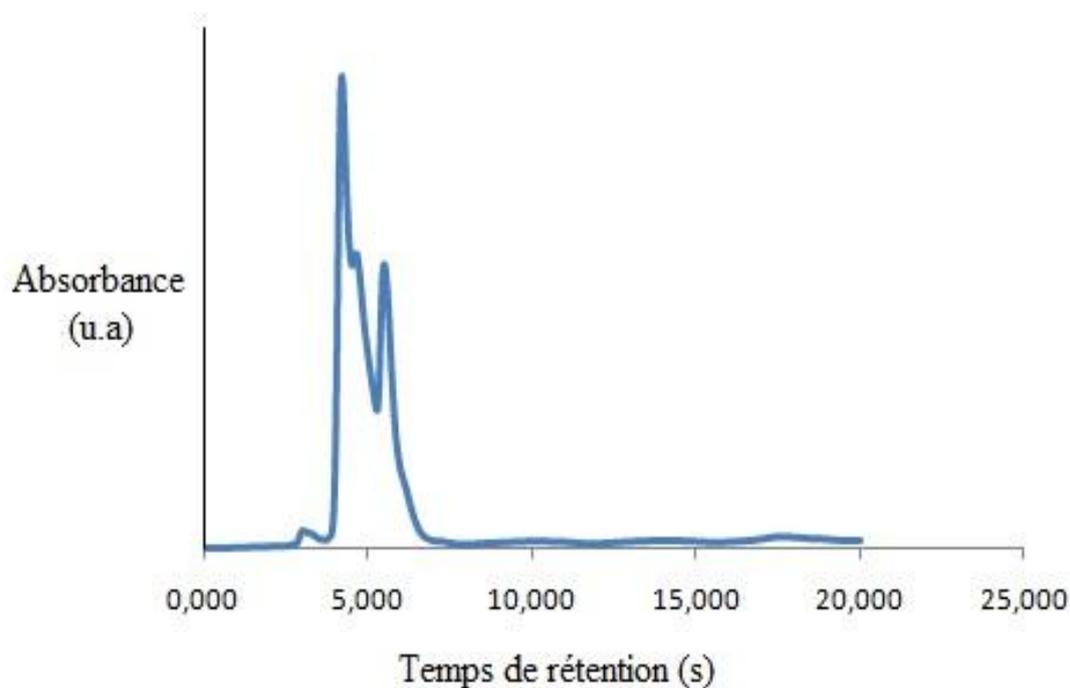


Figure III.6 : Spectre HPLC de réaction d'estérification d'acide succinique à blanc.

- L'estérification de l'acide succinique en présence de catalyseur FePO_4 (Figure III.7), donne un nouveau pic à un temps de réduction égal à 3 secondes, ce pic présente l'un des produits issus de la réaction.
- En présence de catalyseur $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$ (Figure III.8), les pics sont très épiant et concentrés, cela montre que ce catalyseur est très efficace par apport au FePO_4 ; donc l'introduction de l'oxyde de ZrO_2 dans la structure de FePO_4 donne un caractère basique au catalyseur.

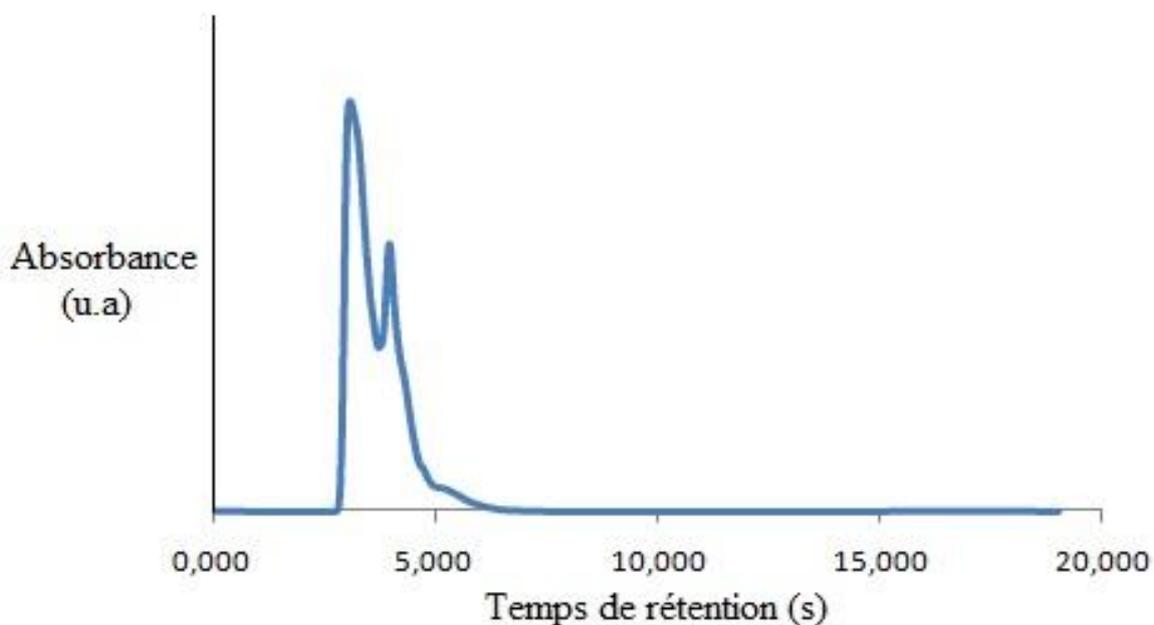


Figure III.7 : Spectre HPLC de réaction d'estérification d'acide succinique avec FePO_4 .

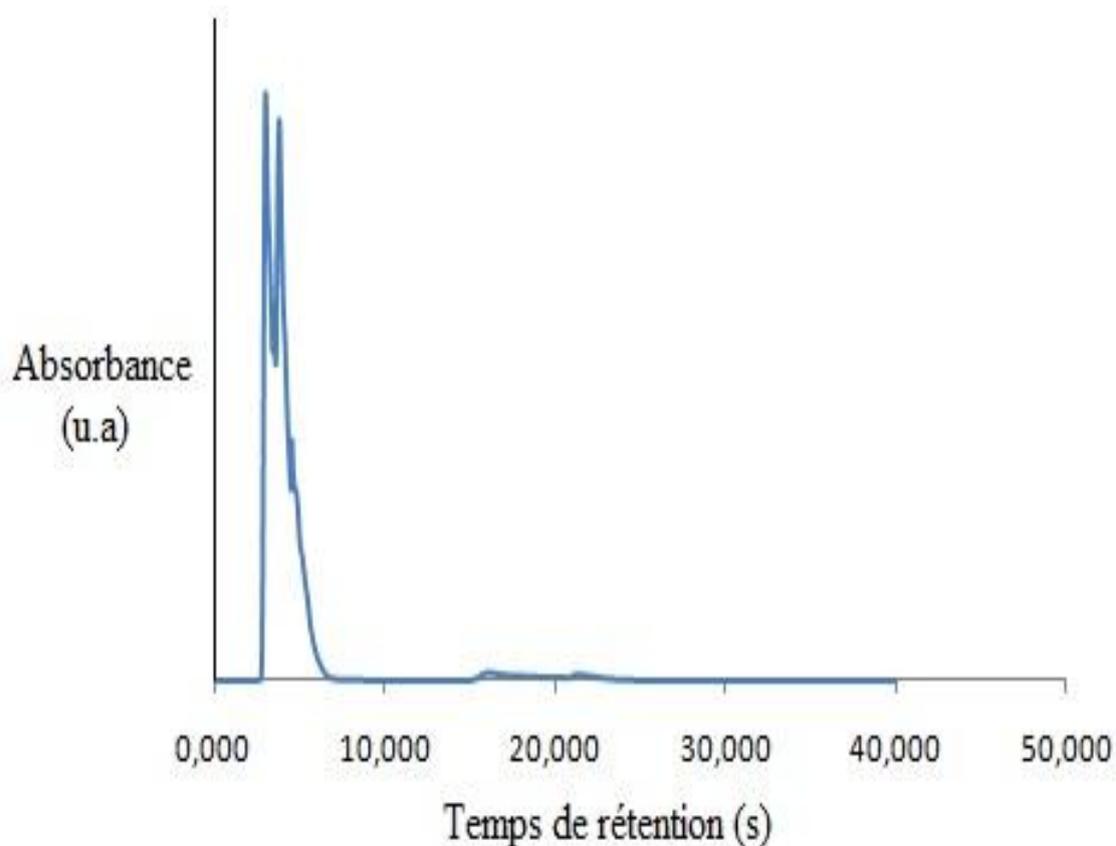


Figure III.8 : Spectre HPLC de réaction d'estérification d'acide succinique avec $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$.

III.2. Estérification d'acide furoïque :

L'analyse HPLC d'acide furoïque 100 ppm présente deux pics à 10 et 11 seconde

(Figure III.9).

➤ Pour la réaction d'estérification, nous avons utilisé le catalyseur qui a donné de bon résultat, donc dans l'estérification de l'acide furoïque le catalyseur $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$ il donne un nouveau pic à 2 secondes.

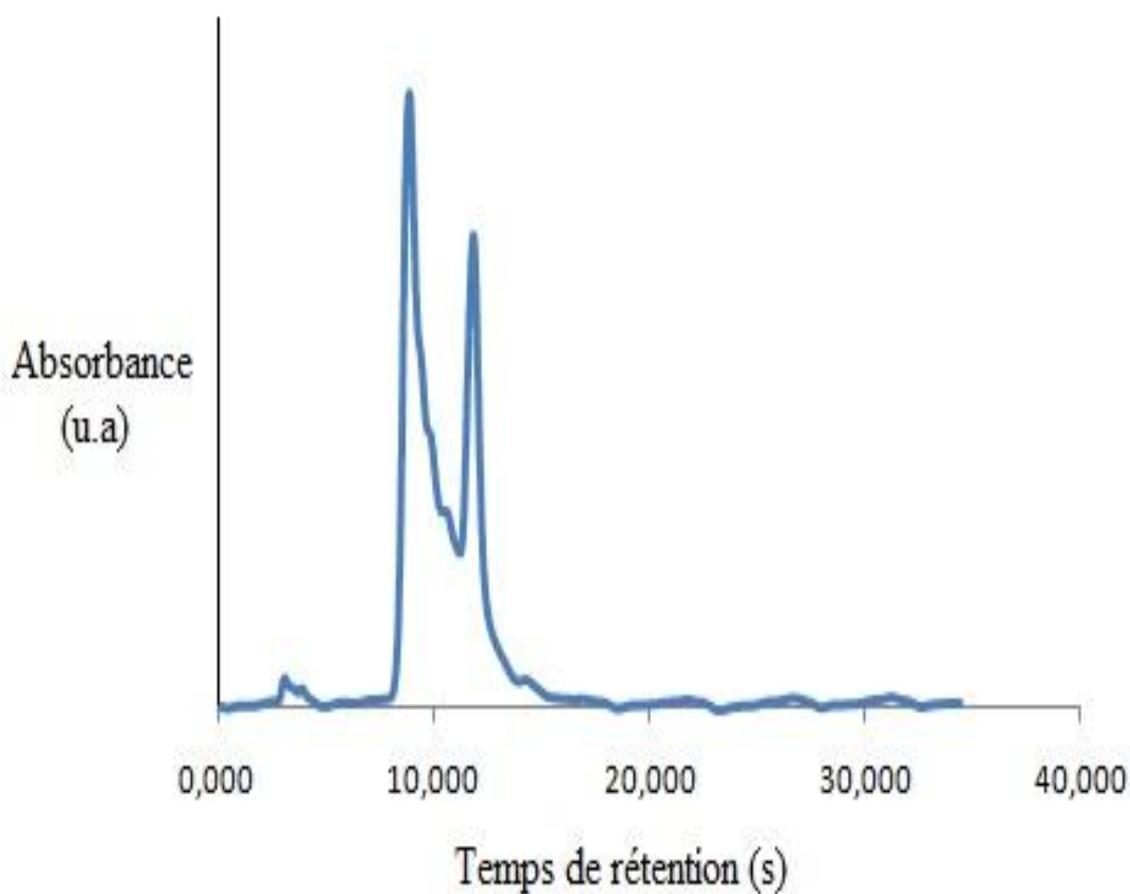


Figure III.9 : Spectre HPLC d'acide furoïque 100ppm.

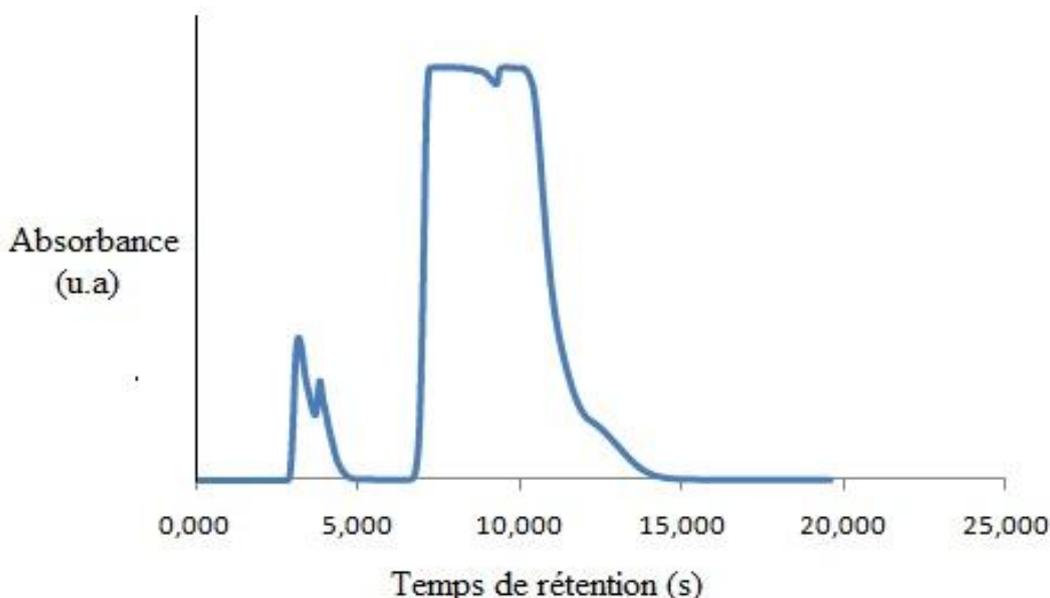


Figure III.10 : Spectre HPLC de réaction d'estérification d'acide furoïque avec $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$.

IV. Proposition de mécanisme réactionnel :

- On a proposé un mécanisme d'estérification de l'acide furoïque avec l'éthanol en présence de catalyseur, il est présenté dans le (schéma III.1).
- La réaction commence par la protonation de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle de l'acide furoïque par l'approche de catalyseur. Ensuite on aura un équilibre chimique qui va nous donner un site de carbocation.
- Ensuite, on a l'attaque nucléophile de l'oxygène de l'alcool (éthanol) sur le carbocation du groupe carboxylique.
- A la fin, on a l'enlèvement de la molécule d'eau suivie de l'élimination du catalyseur pour former l'ester.

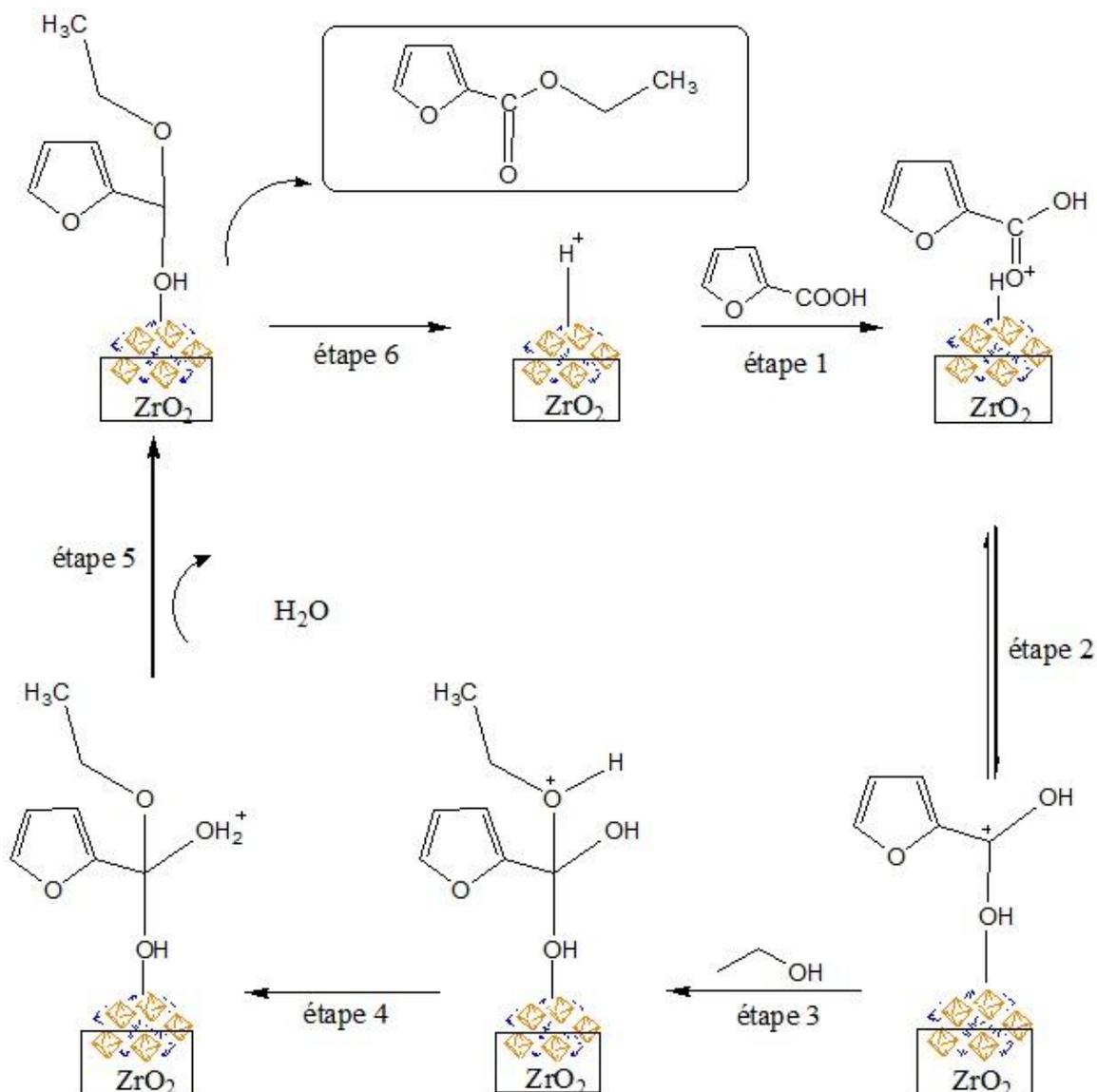


Schéma.III.1 : Réaction de la synthèse de furoate.

- On a proposé un mécanisme d'estérification de l'acide succinique avec l'éthanol en présence de catalyseur, il est présenté dans le (schéma III.2).
- La réaction commence par la protonation de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle de l'acide succinique par l'approche de catalyseur. Ensuite on aura un équilibre chimique qui va nous donner un site de carbocation.
- Après on a l'attaque nucléophile de l'oxygène de l'alcool (éthanol) sur le carbocation du groupe carboxylique.
- Et à la fin, on a l'enlèvement de la molécule d'eau suivie de l'élimination du catalyseur pour former l'ester.

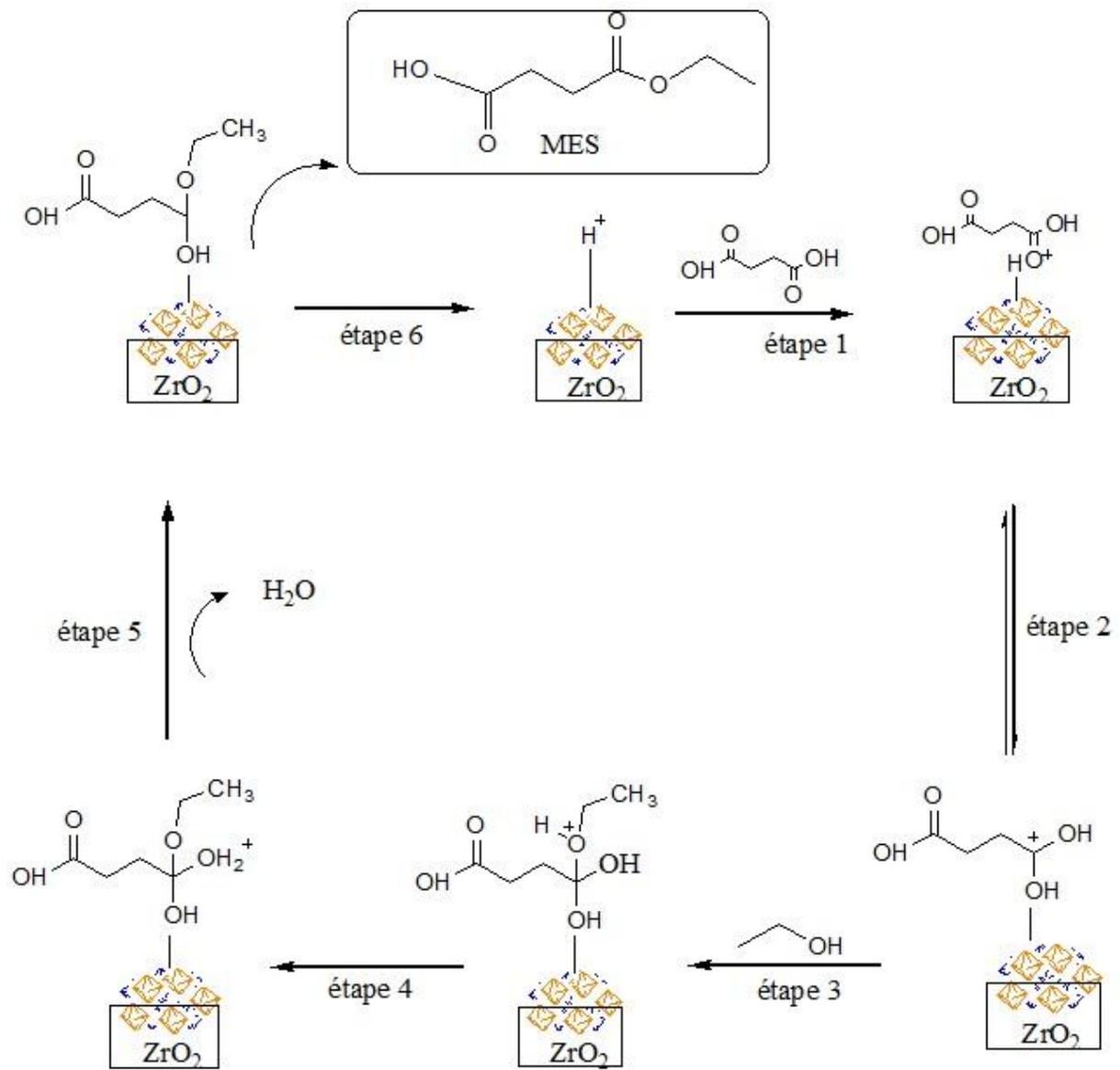


Schéma.III.2 : Réaction de la synthèse de succinate.

IV. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons conclu que :

- La réaction d'estérification de l'acide succinique et furoïque en présence de catalyseurs à base métallique est possible.
- Le catalyseur FePO_4 et $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$ se sont deux catalyseurs hétérogènes utilisés dans l'estérification des acides.
- Les différentes méthodes de caractérisation (FTIR, HPLC, IR) ont montré que nous avons préparé des esters qui ne sont pas caractérisés.
- Les catalyseurs de type métal-phosphate ne sont jamais utilisés dans l'estérification des acides. Ils sont actifs, mais dans ce mémoire on n'a pas identifié les produits issus.

Conclusión general

Conclusion générale

Durant cette étude, nous avons conclu que :

- L'estérification est un procédé chimique important qui a de nombreuses applications dans diverses industries.
- Les catalyseurs jouent un rôle essentiel dans la réaction d'estérification par l'accélération du processus.
- Les résultats obtenus par les différentes méthodes d'analyse utilisées dans cette étude (FTIR, HPLC) montrant que les catalyseurs FePO_4 supportés par ZrO_2 ont donné de bons résultats par rapport au catalyseur FePO_4 .
- Les réactions à l'aide des catalyseurs métalliques sont limitées à l'exception des catalyseurs à base d'or qui ont démontré une bonne activité.

Résumé:

Ces dernières décennies, les chimistes ont commencé à utiliser plusieurs catalyseurs métalliques pour former des liaisons carbone-carbone et carbone-hétéroatome.

Dans ce travail, nous avons réalisé des réactions d'estérification par l'acide succinique et furoïque avec l'éthanol en présence des catalyseurs métalliques qui ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge « IR », Chromatographie en phase liquide à haute performance « HPLC ».

Les catalyseurs hétérogènes supportés « $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$ » ou non supportés « FePO_4 » sont utilisés pour la première fois dans la réaction d'estérification. Le catalyseur « $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$ » a une bonne activité dans la réaction ;

Mots clés : catalyseurs métalliques, estérification, « $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$ », « FePO_4 », catalyseurs hétérogènes.

Abstract:

In recent decades, chemists have begun to use several metal catalysts to form carbon-carbon and carbon-heteroatom bonds.

In this work, we performed esterification reactions by succinic acid and furoic with ethanol in the presence of metal catalysts which are characterized by infrared spectroscopy « IR », High performance liquid chromatography « HPLC ».

The supported « $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$ » or unsupported « FePO_4 » heterogeneous catalysts are used for the first time in the esterification reaction. The « $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$ » catalyst has good activity in the reaction.

Keywords: metal catalysts, esterification, « $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$ », « FePO_4 », heterogeneous catalysts.

ملخص :

في العقود الأخيرة، بدأ الكيميائيون في استخدام العديد من المحفزات المعدنية لتشكيل روابط الكربون والكربون غير المتجانس.

في هذا العمل، أجرينا تفاعلات الاسترة بواسطة حمض السكينيك والفوريك مع الإيثانول في وجود محفزات معدنية تتميز بالتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء «IR»، كروماتوغرافيا سائلة عالية الأداء HPLC.

تُستخدم المحفزات غير المتجانسة المدعومة « $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$ » أو غير المدعومة « FePO_4 » لأول مرة في تفاعل الاسترة. المحفز « $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$ » له نشاط جيد في التفاعل، فهو يعطي عوائد عالية.

الكلمات المفتاحية: المحفزات المعدنية، الاسترة، « $\text{FePO}_4/\text{ZrO}_2$ » ، « FePO_4 » ، المحفزات غير المتجانسة.